Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON
ERNST LAMLA

BEIRAT:
J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. J. DEUTICKE
H. v. FICKER · R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · K. HENKE
A. KUHN · M. v. LAUE · H. MARTIUS · R. W. POHL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

42. JAHRGANG **HEFT 9** (ERSTES MAIHEFT) **1955**

INHALT:

Seite

AUFSÄTZE.

Vorträge auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Freiburg i. Br.

Über die Grundlagen der makromolekularen Chemie. Von H. STAUDINGER 221

Die Chemie der makromolekularen Stoffe. Von K. HAMANN . 230

Zur physikalischen Chemie der makromolekularen Stoffe. (Größe und Gestalt der Makromoleküle in Lösung nach optischen Methoden.) Von O. KRATKY 237

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Frage der elektrostatischen Aufladung strömender Flüssigkeiten. Von B. HAMPEL und H. LUTHER 252

Chromosome Number of Human Cancerous Cervix Uteri. Von G. K. MANNA 253

Zum Mechanismus der überthermischen kosmischen Radiofrequenzstrahlung. Von R. W. LARENZ 253

Röntgen- und thermoanalytischer Beitrag zum thermischen Abbau von Aluminiumoxydhydraten. Von K. SASVÁRI und A. J. HEGEDÜS 254

Röntgenstrukturuntersuchung des $\frac{1}{\infty}[CoCl_2en_2]Cl$. Von K. A. BECKER, G. GROSSE und K. PLIETH 254

Über den röntgenographischen Nachweis der Aufnahme von Quarzkieselsäure in *Aspergillus niger*. Von L. HOLZAPFEL 255

Zur Entstehung von Eisenkonkretionen in Böden. Von D. SCHROEDER und U. SCHWERTMANN 255

Zur Struktur des amorphen Selens. Von H. GRIMMINGER, H. GRÜNINGER und H. RICHTER 256

Ein lichtstarkes Fokussierungsverfahren für Strukturbestimmungen mit dem Zählrohrgoniometer. Von G. FROHNMEYER und H. RICHTER 256

Einige Bemerkungen zur Ringpapyrographie nach der Tropfmethode. Von G. ZIMMERMANN 257

Suppression of the Polarographic Reduction Wave of Phenylglyoxylic Acid by dl-Mandelic Acid. Von W. J. P. NEISH . 257

Zur Polarographie der Actinomycine. Von H. BERG 258

Zur Wirkung von γ-Hexachlorcyclohexan auf den Säugerorganismus. Von S. TILGNER 259

Phosphataseaktivität und Sauerstoffverbrauch des Nektariums von *Abutilon striatum* DICKS. Von H. ZIEGLER 259

Die Aufnahme von markiertem Phosphat in vitro als Maß für die Vitalität von Tumorzellen. Von H. WRBA, E. SEIDLER und K. ALLMANN 260

Über die Lokalisierung der sauren Phosphatase im Holz des Spitzahorns (*Acer platanoides* L.). Von H. ZIEGLER . . . 260

Corpora allata, Gonaden und Stylopisation. Von J. BRANDENBURG 260

Tageszeitlich gebundenes Schlüpfen bei Pseudosmittia arenaria (Dipt. Chironomidae). Von H. REMMERT 261

Physiologischer Spermiendualismus bei harpaticoiden Copepoden. Von G. HEBERER 261

Psychophysisches Entwicklungsgesetz optisch räumlicher Wahrnehmungen. Von G. SCHUBERT 262

BESPRECHUNGEN.

H. FISCHER, Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. (Ref.: R. PIONTELLI) 263

Progress in Nuclear Physics, Vol. 2. (Ref.: W. GENTNER) . . 263

B. RENSCH, Neuere Probleme der Abstammungslehre. Die transspezifische Evolution. (Ref.: H. FÖRSTER) 264

A. FREY-WYSSLING, Deformation and Flow, in Biological Systems. (Ref.: F. E. LEHMANN) 264

H. WALTER, Einführung in die Phytologie. (Ref.: F. FIRBAS) 264

E. KORSMO, Anatomy of Weeds. (Ref.: H. FITTING) 264

Berichtigung 264

Der Kalium-Natrium-Austausch

als Energieprinzip in Muskel und Nerv. Zugleich ein Grundriß der allgemeinen Elektropharmakologie. Von **Albrecht Fleckenstein**, apl. Professor am Pharmakologischen Institut der Universität Heidelberg. Mit 101 Textabbildungen. VIII, 157 Seiten Gr.-8°. 1955. Ganzleinen DM 33.—

Inhaltsübersicht: **A. Die Bedeutung der Kationen für die Muskelfunktion.** I. Der Einfluß variierter Natrium-, Kalium- und Calciumkonzentrationen. II. Die Muskeladynamie bei Nebennierenrindeninsuffizienz und ihre Beziehungen zur experimentellen Kaliumlähmung. III. Die Kalium- und Natriumverschiebungen bei der Erregung und Kontraktion. IV. Die restitutiven Kalium- und Natriumverschiebungen. V. Die Ungleichgewichte zwischen der extra- und intracellulären Kationenverteilung und ihre Bedeutung als Energiespeicher. — **B. Die Elektrophysiologie der Kationenverschiebungen.** I. Die Bedeutung der Kalium- und Natriumionen für die elektrischen Phänomene in Muskel und Nerv. II. Die Elektropharmakologie erregender und erregungshemmender Stoffe. III. Die Steuerung des contractilen Mechanismus durch das Membranpotential. — **C. Die Zusammenhänge zwischen dem Muskelstoffwechsel und der Motorik.** I. Die Beteiligung des Muskelstoffwechsels am Prozeß der Repolarisation und Wiederverlängerung. II. Ist Adynosintriphosphat die unmittelbare Quelle der Kontraktionsenergie? III. Über den primären Energiespeicher im Muskel. — Literatur. — Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung, in den Westzonen auch jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20 %. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11.25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalsschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 24 92 51) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag

Berlin · Göttingen · Heidelberg

Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zeitschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,

(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel.: 47 17.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare.

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die dann von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

Gelegenheitskauf aus Privatlaboratorium

Moderner Universal-Spektrograph (Spektrometer-Typus mit Einstellkreisen). Zeit- und Momentverschluß, von Steinheil-München, fabrikneu, in tadellosem Zustand, Glas-Optik: Camera-Objektiv 40 mm, Öffnung 1:10, Fintprisma, großes Rutherfordprisma. Camera für Glasoptik und besonderes Fernrohr 40 mm, 1:10, zum Beobachten rasch verlaufender Vorgänge, an Stelle der Camera. Quarz-Optik: Camera-Objektiv 40 mm, 1:10, Quarzprisma und Camera für Quarzoptik. Die gesamte Optik in zwei polierten Holzbehältern. Abgabe zum halben heutigen Herstellungspreis. DM 3000.—.

Falls gewünscht: großer Präzisions-Doppelspalt von Steinheil DM 250.—. Baily-Cuvette mit Mikrometereinstellung für Absorptions-Spektren von Fuess-Berlin DM 250.—.

Ausführliche Beschreibung mit Photos und Textaufnahmen der Firma Steinheil.

Anfragen an Hefenweiler G.m.b.H., Heilbronn, Kranenstraße.

Wieder lieferbar:

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie

Vierte Auflage. Zweites Ergänzungswerk. Erster Band (als Ergänzung des 1. Bandes des Hauptwerkes): Acyclische Kohlenwasserstoffverbindungen, Oxy- und Oxo-Verbindungen. XXXI, 941 Seiten Gr.-8°. 1941. DM 196.—

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

42. Jahrgang Heft 9 (Erstes Maiheft) 1955

Über die Grundlagen der makromolekularen Chemie*).

Von HERMANN STAUDINGER, Freiburg i. Br.

1. *Makromolekulare Chemie, ein neues Gebiet der organischen Chemie.*

Aus der Untersuchung wichtiger Naturstoffe, wie des Kautschuks, der Cellulose, der Stärke, und vor allem durch Studium synthetischer Hochpolymerer, die als Modell für die Naturstoffe dienten [4], hat sich ein neues Gebiet der organischen Chemie entwickelt: die makromolekulare Chemie. Diese ist dadurch charakterisiert, daß die genannten Stoffe aus Molekülen früher unerwarteter Größe aufgebaut sind, die ein Molekulargewicht von zehntausenden bis hunderttausenden besitzen. Infolge der Größe ihrer Moleküle lösen sich diese Stoffe, soweit sie überhaupt in Lösung gehen, kolloid auf. Da die Moleküle die Größe von Kolloidteilchen haben, so wurde 1922 dafür der Name „Makromoleküle" vorgeschlagen [5]. Die in früheren Jahrzehnten erforschten niedermolekularen Naturstoffe, wie die Fette, Zucker, Terpene usw., haben im Vergleich zu den oben genannten ein relativ niederes Molekulargewicht; an dem Aufbau ihrer kleinen Moleküle beteiligen sich nur wenige Atome zum Unterschied von dem der Makromoleküle. Wenn man die makromolekularen von den niedermolekularen Stoffen abgrenzen will, so können die Stoffe, die ein Molekulargewicht über zehntausend haben, als makromolekular bezeichnet werden, da dann besondere Eigenschaften auftreten, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Eine obere Grenze für die Größe der Moleküle makromolekularer Stoffe läßt sich nicht angeben; es sind lösliche makromolekulare Stoffe mit einem Molekulargewicht von mehreren Millionen bekannt, wie z. B. makromolekulare Glykogene [6].

Tabelle 1. *Unterschiede zwischen niedermolekularen und makromolekularen Naturstoffen.*

	Niedermolekular	Makromolekular
Molekulargewicht	<10000	>10000
Zahl der Atome im Molekül	< 1500	> 1500
Die reinen Stoffe sind	einheitlich	Einheitlichkeit unsicher, meist polymolekular
Lösungen	normal, dialysierbar	kolloid, nicht dialysierbar
Flüchtigkeit	zum Teil flüchtig	nicht flüchtig
Einfluß der Molekülgestalt	gering	groß
Synthese	durchführbar	bisher nicht durchgeführt

Die makromolekularen Stoffe sind organische Verbindungen [7], in deren Makromolekülen die Kohlenstoffatome mit anderen Atomen nach den Gesetzen der KEKULÉschen Strukturlehre gebunden sind. Sie haben also das gleiche Bauprinzip wie die Moleküle niedermolekularer Stoffe. Trotzdem ist die makromolekulare Chemie als ein neues Gebiet der organischen Chemie zu bezeichnen, nicht nur wegen der großen Bedeutung dieser Stoffe in Biologie und Technik, sondern es treten infolge der Größe der Makromoleküle, trotz des gleichartigen Bauprinzips der niedermolekularen und makromolekularen Stoffe, bei letzteren neuartige Eigenschaften auf, die bei niedermolekularen Verbindungen nicht bekannt sind. Dieses Verhalten makromolekularer Verbindungen läßt sich durch folgendes Bild verständlich machen: die Moleküle niedermolekularer Verbindungen können ebenso wie die Makromoleküle als Bauwerke aus Atomen bezeichnet werden, bei denen verschiedene Atome in mehr oder weniger großer Zahl in gesetzmäßiger Weise zusammengefügt sind. Sie lassen sich somit mit Bauwerken aus verschieden vielen Bausteinen vergleichen: liegen diese in geringer Zahl vor, so lassen sich nur primitive Gebäude errichten; stehen dagegen Zehntausende von Bausteinen zur Verfügung, so besteht die Möglichkeit, damit die verschiedenartigsten Bauwerke zu konstruieren: bewohnbare Häuser, Fabrikanlagen usw. Es können also neuartige Konstruktionen geschaffen werden, die sich mit wenigen Bausteinen nicht ausführen lassen. So treten auch bei makromolekularen Stoffen in physikalischer und chemischer Hinsicht neue und unerwartete Eigenschaften auf. Es ist eine wesentliche Aufgabe der makromolekularen Chemie, dieselben zu erforschen, da dadurch auch ein vertiefter Einblick in die Lebensvorgänge erwartet werden kann [8]. Es ist also die makromolekulare Chemie nicht eine neue Unterabteilung der bisherigen organischen Chemie, wie es die Chemie der Alkaloide, der Fette oder der Zucker ist, sondern es ist ein vollkommen neues Gebiet der organischen Chemie mit Eigentümlichkeiten, die durch die Größe der Makromoleküle bedingt sind. Diese machen es notwendig, viele Probleme auf diesem Gebiet mit neuen, der makromolekularen Chemie angepaßten Methoden zu erforschen. Dies soll in den folgenden Ausführungen dargelegt werden.

2. *Unterschiede zwischen der niedermolekularen und makromolekularen Chemie.*

Die Einteilung der makromolekularen Verbindungen ist anders vorzunehmen wie die der niedermolekularen. Bei letzteren werden Naturstoffe und synthetische Produkte nicht getrennt behandelt, da sich die meisten niedermolekularen Naturstoffe durch Synthese herstellen lassen und die synthetischen Produkte nicht von den Naturprodukten verschieden sind. Die makromolekularen Verbindungen werden dagegen in makromolekulare Naturstoffe (I. Gruppe), weiter in Umwandlungsprodukte makromolekularer Naturstoffe (halbsynthetische Produkte; II. Gruppe) und vollsynthetische makromolekulare Produkte (III. Gruppe) eingeteilt, weil hier synthetische Produkte nicht mit Naturprodukten identisch sind (Tabelle 2).

*) Vortrag, gehalten auf der 98. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte am 13. September 1954 in Freiburg i. Br. [1]. 416. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen [2], [3].

Tabelle 2. *Einteilung der makromolekularen Stoffe.*

I. Naturstoffe:
1. Kohlenwasserstoffe: Kautschuk, Guttapercha, Balata
2. Polysaccharide: Cellulose, Stärken, Glykogene, Mannane, Pektine, Polyuronsäuren, Chitine
3. Polynucleotide (Nucleinsäuren)
4. Proteine und Enzyme

II. Umwandlungsprodukte von Naturstoffen:
Vulkanisierter Kautschuk, Zellwolle, Cellophan, Cellulosenitrat, Leder, Lanital, Galalith usw.

III. Synthetische Stoffe: Kunststoffe (Polyplaste) entstanden durch:
Polymerisation: Buna, Polystyrol, Polymethacrylester
Polykondensation: Bakelit, Nylon, Perlon, Terylen
Polyaddition: Polyurethan.

Nach den heutigen Kenntnissen ist es nicht wahrscheinlich, daß makromolekulare Naturstoffe durch eine schrittweise Synthese, wie sie EMIL FISCHER [*9*] bei den Proteinen vorschwebte, zu erhalten sind. Mißverständnisse über die Möglichkeiten einer solchen Synthese sind dadurch entstanden, daß man früher von einer Kautschuksynthese sprach. Der synthetische Kautschuk, das Polymerisationsprodukt des Isoprens, ist aber in seinem chemischen Aufbau vom Naturkautschuk unterschieden. Die endgültige Konstitution des letzteren steht übrigens heute noch nicht fest. Dagegen ist es der Chemie und der Technik gelungen, aus kleinen Molekülen durch Synthese ganz neue makromolekulare Stoffe zu gewinnen mit ähnlich wertvollen physikalischen Eigenschaften, wie sie Naturprodukte aufweisen, so z.B. vollsynthetische Faserstoffe, Buna usw.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen niedermolekularen und makromolekularen Stoffen besteht weiter darin, daß praktisch sämtliche makromolekularen Stoffe, vor allem alle vollsynthetischen makromolekularen Verbindungen polymolekular sind. Sie bestehen also aus einem untrennbaren Gemisch von Makromolekülen gleicher Bauart, aber unterschiedlichen Molekulargewichts. Solche Stoffe bezeichnet man als polymerhomologe Stoffe [*10*]. Polymereinheitliche Stoffe sind dabei solche, die Moleküle vollkommen gleichen Baues besitzen und sich nur im Polymerisationsgrad unterscheiden. Bei polymerisomeren Stoffen sind dagegen die Grundmoleküle in verschiedener Weise in den Makromolekülen angeordnet, so daß letztere nicht nur durch die Molekülgröße, sondern auch in der Bauart der Makromoleküle Unterschiede voneinander aufweisen.

Während bei den bisherigen Synthesen makromolekularer Stoffe stets polymolekulare Gemische, aber keine völlig einheitlichen Stoffe erhalten werden, ist es der Natur anscheinend möglich, makromolekulare Stoffe mit einheitlicher Größe der Teilchen aufzubauen. Bei den Blutproteinen fiel es THE SVEDBERG 1926 [*11*] auf, daß die Teilchen in ihren kolloiden Lösungen monodispers sind, also einheitliche Größen besitzen, zum Unterschied von den polydispersen anorganischen Kolloiden. Ebenso ist das Muskelglykogen [*6*] vom Molekulargewicht $1{,}2 \cdot 10^6$ monodispers, während die Leberglykogene, die ein ähnlich hohes Molekulargewicht haben, polydispers sind. Damit ist allerdings noch nicht gesagt, daß diese monodispersen Kolloidteilchen auch aus Makromolekülen völlig gleicher Konstitution bestehen. Eine solche Annahme ist sogar unwahrscheinlich, da viele niedermolekulare Naturstoffe aus Gemischen von Molekülen annähernd gleichen Molekulargewichts, aber etwas abweichender Konstitution bestehen, wie es bekanntlich bei den Karotinen der Fall ist, und wie es H. BROCKMANN in seinem Vortrag bei der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker im September 1954 in Freiburg für das kristallisierte Actinomycin zeigte. Die Natur scheint zur Erfüllung ihrer Aufgaben solche Gemische von etwas verschiedenartigen Molekülen notwendig zu haben.

Die Identifizierung von makromolekularen Stoffen hat infolge ihrer Polymolekularität unter anderen Gesichtspunkten zu erfolgen wie die von einheitlichen niedermolekularen Stoffen, deren Moleküle gleiche Größe und gleichen Bau besitzen, welche deshalb im festen Zustand in der Regel durch Schmelzpunkt und Mischprobe leicht zu identifizieren sind. Bei den polymeren makromolekularen Naturprodukten und synthetischen Produkten läßt sich dagegen in der Regel nur das allgemeine Bauprinzip feststellen. Sie lassen sich weiter durch den Durchschnittspolymerisationsgrad, also die Anzahl der in ihnen gebundenen Grundmoleküle charakterisieren und durch die Verteilungsfunktion [*12*], also durch die Bestimmung der Menge von höher- und niederpolymeren Anteilen, die das betreffende Polymerisationsprodukt enthält. Die Frage, ob ein reiner Körper vorliegt, die der Chemiker vor der Untersuchung einer organischen Verbindung stellt, ist also hier ganz anders zu beantworten als in der niedermolekularen Chemie.

Was nun die Konstitutionsaufklärung makromolekularer Stoffe betrifft, so wurde diese durch Untersuchungen an Modellsubstanzen, die ähnliche physikalische Eigenschaften wie die Naturprodukte haben, wesentlich gefördert. So dienten die Polyoxymethylene als Modell der Cellulose [*4*], [*13*], [*33*]. Dabei wurde die erste vollsynthetische Faser, die Polyoxymethylenfaser, erhalten, welche die grundlegenden Erkenntnisse über den Faseraufbau aus langen Fadenmolekülen erbrachte [*13*]. Das beständige Polystyrol und seine kolloiden Lösungen lieferten ein ausgezeichnetes Modell für den Kautschuk, dessen Untersuchung anfangs wegen seiner Unbeständigkeit große Schwierigkeiten bereitete [*4*]. Wenn auch heute das allgemeine Aufbauprinzip vieler makromolekularer Naturprodukte, wie des Kautschuks und der wesentlichsten Polysaccharide, bekannt ist, so ist zum Unterschied von niedermolekularen Naturprodukten die Konstitution keines einzigen makromolekularen Naturproduktes bis in alle Einzelheiten hin bekannt. Dabei können gewisse, noch unbekannte Gruppierungen z.B. im Cellulosemolekül [*14*] für seinen chemischen Abbau von wesentlicher Bedeutung sein. Aber auch bei den meisten vollsynthetischen makromolekularen Stoffen fehlen noch viele Einzelheiten. So sind z.B. die Endgruppen der Polymerisate noch wenig bekannt, und es bestehen noch nicht bekannte Unregelmäßigkeiten im Bau vieler langgestreckter Moleküle. Lediglich bei den Polyestern von W. H. CAROTHERS [*15*] sind jetzt durch Untersuchungen von H. BATZER höhermolekulare Vertreter von Molekulargewichten von einigen Hunderttausend erhalten worden, deren Konstitution bis ins einzelne bekannt ist, so daß sich aus diesen polymereinheitlichen Stoffen durch häufiges Fraktionieren Vertreter herstellen ließen, die mit einheitlichen niedermolekularen Stoffen zu vergleichen sind und sich deshalb

zur Vornahme sorgfältiger physikalischer und physikalisch-chemischer Untersuchungen eignen [*16*]. Bevor diese Fragen der Konstitutionsaufklärung in Angriff genommen werden konnten, mußten aber wesentliche Entscheidungen über den Bau der Kolloidteilchen in den Lösungen makromolekularer Stoffe getroffen werden.

3. *Kolloide Lösungen* [*17*].

Die Konstitutionsaufklärung der makromolekularen Verbindungen war anfangs dadurch erschwert, daß diese, soweit sie sich überhaupt lösen, polydisperse kolloide Lösungen liefern, da, wie gesagt, die Makromoleküle die Größe von Kolloidpartikeln besitzen. Damit stand der Chemiker vor der Aufgabe, den Aufbau dieser Kolloidpartikeln zu ermitteln; denn bei der Konstitutionsaufklärung organischer Verbindungen, sowohl von niedermolekularen wie von makromolekularen, geht der Organiker so vor, daß die betreffende neue Verbindung nach erfolgter Elementaranalyse in Lösung gebracht und die Größe und der Aufbau der gelösten Partikeln bestimmt wird. Bei ganz unlöslichen, „einaggregatigen" Stoffen können durch Spaltung Rückschlüsse auf die Bindungsarten kleiner Gruppen in dem Produkt gezogen werden, aber über das Molekulargewicht eines solchen unlöslichen Stoffes lassen sich keine Angaben machen. Dabei darf aus der Unlöslichkeit einer Verbindung nicht ohne weiteres auf ein besonders hohes Molekulargewicht geschlossen werden, wie aus neuen Untersuchungen über die Aminoplaste hervorgeht [*18*].

Bei der Einteilung der in Flüssigkeiten dispergierten organischen Stoffe nach ihrer Teilchengröße ist es zweckmäßig, die Größe dieser dispergierten Partikeln durch die Zahl der Atome, die sie enthalten, zu charakterisieren und nicht etwa, wie es früher vielfach geschah, durch ihren Durchmesser (Tabelle 3).

Tabelle 3.
Neue Einteilung der dispersen Systeme nach der Zahl der Atome.

Grobe Dispersionen	Kolloide	Niedermolekulare Dispersionen
→ *Zunehmender Dispersionsgrad* →		
Die Teilchen sind aus mehr als 10^9 Atomen aufgebaut, laufen nicht durch Papierfilter, können mikroskopisch sichtbar gemacht werden. Die Teilchen sind polydispers	Die Teilchen sind aus 10^3 bis 10^9 Atomen aufgebaut, laufen durch Papierfilter, können mikroskopisch nicht aufgelöst werden, dialysieren nicht. Die Teilchen sind polydispers oder monodispers	Die Teilchen sind aus 2 bis 10^3 Atomen aufgebaut, können nicht mikroskopisch aufgelöst werden, diffundieren und dialysieren leicht. Die Moleküle bzw. Ionen einheitlicher Stoffe haben gleichen Bau und gleiche Größe

Die gelösten Teilchen von niedermolekularen organischen Stoffen enthalten höchstens bis 10^3 Atome. Diese sind in der Regel mit den chemischen Molekülen identisch; in einem solchen Teilchen sind also sämtliche Atome desselben durch Hauptvalenzen gebunden. Liegen in den gelösten Teilchen niedermolekularer Stoffe nicht Moleküle, sondern Assoziationen vor, wie z. B. in Lösungen höherer Fettsäuren, wie Palmitinsäure in Benzol, so läßt sich dies leicht feststellen. Bei den Teilchen von kolloiden Dimensionen, die 10^3 bis 10^9 Atome enthalten, besteht dagegen eine weit größere Mannigfaltigkeit im Aufbau als bei den Teilchen, die aus wenigen Atomen bestehen, wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist (Tabelle 4).

Tabelle 4. *Einteilung der kolloiden Lösungen organischer Stoffe.*

	Verhalten gegen Dispersionsmittel	Elektrische Ladung	Viskosität der Lösungen	Beispiel
I. Dispersoidkolloide				
a) Suspensoide	lyophob	geladen	niederviskos	Zucker in Benzol
b) Emulsoide	lyophob	geladen	niederviskos	Öle in Benzol
II. Micellkolloide (gebildet durch Zusammenlagerung kleiner Moleküle)	lyophil	meist geladen	hochviskos	Seifen in Wasser
III. Molekülkolloide (Lösungen von makromolekularen Stoffen)	lyophil	geladen oder ungeladen	niederviskos: Sphärokolloide hochviskos: Linearkolloide	Glykogene, Proteine; Cellulose, Proteine;
IV. Makromolekulare Assoziationen	lyophil	geladen oder ungeladen	niederviskos oder hochviskos	Proteine Symplexe Biokolloide

Dabei können einmal lyophobe Kolloide vorliegen, also Dispersoide. Auf diese Gruppe von Kolloiden war vor einigen Jahrzehnten die Aufmerksamkeit besonders gerichtet, als WO. OSTWALD auf das „Gebiet der vernachlässigten Dimensionen" aufmerksam machte und darauf hinweis, daß jeder Stoff durch geeignete Dispergierung in Partikeln kolloider Dimension zerteilt werden könne. Zu der Gruppe der lyophilen Kolloide gehören die Micellkolloide und weiter die Lösungen der makromolekularen Stoffe. Letztere sind als Molekülkolloide [*19*] bezeichnet worden, da die Makromoleküle die Größe von Kolloidteilchen haben.

Irrtümliche Auffassungen auf dem Gebiet der lyophilen Kolloide wurden am Anfang der Forschungen auf diesem Gebiet vor ungefähr 3 Jahrzehnten dadurch hervorgerufen, daß die Lösungen einer Gruppe von makromolekularen Verbindungen, nämlich der linearmakromolekularen, wie des Kautschuks, der Cellulose und ihrer Derivate, der Stärke u. a., ein ähnliches kolloides Verhalten zeigen wie die Micellkolloide, z. B. wie die wäßrigen Lösungen der Seifen, deren Aufbau zu Beginn des Jahrhunderts durch die Arbeiten von F. KRAFFT, R. ZSIGMONDY und J. W. MCBAIN bekannt wurden. Da diese Lösungen linearmakromolekularer Stoffe sich andererseits sehr wesentlich von denen niedermolekularer Stoffe unterscheiden (Tabelle 5), so ist verständlich, daß damals den Kolloidteilchen in diesen Lösungen linearmakromolekularer Stoffe ein gleicher micellarer Bau zugeschrieben wurde, wie ihn die Micellen in wäßrigen Seifenlösungen besitzen.

Darum bemühten sich in der damaligen Zeit die Chemiker, welche diese Arbeitsrichtung verfolgten, die Größe der kleinen Moleküle zu bestimmen, die diese Micellen aufbauen. Hierher gehören die Arbeiten von C. HARRIES und R. PUMMERER [*20*] über Kautschuk, von P. KARRER [*21*] und K. HESS [*22*] über Cellulose und Stärke und von M. BERGMANN über Proteine [*23*]. Es war dabei verhängnisvoll, daß eine Reihe von Beobachtungen die Auffassung eines micellaren Aufbaues zu stützen schienen, z. B. auffallende Molekular-

Tabelle 5. *Eigenschaften verschiedener Stoffe.*

Eigenschaften	Niedermolekulare Stoffe	Linearmakromolekulare Stoffe, z. B. Kautschuk, Stärke, Proteine	Micellkolloide, z. B. Seifen
Lösen sich:	ohne Quellung	unter Quellung	unter Quellung
Gelöste Teilchen sind	monodispers	polydispers	polydispers
Lösung ist eine	NEWTONsche[1])	nicht NEWTONsche[1])	nicht NEWTONsche
1 %ige Lösung ist	niederviskos	hochviskos	hochviskos
Viskosität der Lösungen beim Stehen	unveränderlich	Alterungserscheinungen	Alterungserscheinungen
Gelöste Teilchen	dialysieren	dialysieren nicht	dialysieren nicht

[1]) Lösungen mit normalem bzw. abnormem Strömungsverhalten.

gewichtsbestimmungen, die auf das Vorliegen von kleinen Molekülen hindeuteten, weiter auch röntgenographische Untersuchungen, die z. B. bei der kristallisierten Cellulose und dem Kautschuk eine kleine Elementarzelle ergaben. Dabei ging man von der unrichtigen Annahme aus, daß nach dieser Methode die Molekülgröße ermittelt werden könne. Später modifizierten K. H. MEYER und H. MARK [*24*] diese erste Micellarlehre derart, daß sie längere Hauptvalenzketten als Bausteine der Micellen annahmen.

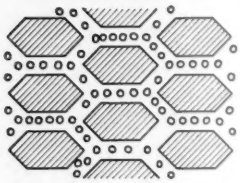


Fig. 1. Micellarstruktur nach NÄGELI und SCHWENDENER 1877.

Die Vorstellungen über einen micellaren Aufbau dieser Naturstoffe benutzten eine in den 80er Jahren veröffentlichte Annahme des Züricher Botanikers C. NÄGELI (Fig. 1), der damit das auffallende Verhalten derselben, wie z. B. die Quellungserscheinungen, verständlich machen wollte. Diese Micellen sollten gewissermaßen eine Zwischengröße zwischen den damals bekannten Molekülen niedermolekularer Stoffe und den Bausteinen der lebenden Natur sein.

Es war in der damaligen Zeit noch nicht zu übersehen, daß die auffallenden Analogien im kolloiden Verhalten der linearmakromolekularen Stoffe und der Micellkolloide lediglich auf der langgestreckten Gestalt der Kolloidteilchen beruhen und im übrigen zwischen beiden Gruppen von Kolloiden ein tiefgreifender Unterschied im Aufbau der Kolloidteilchen besteht. Bei den Micellkolloiden sind die Kolloidteilchen langgestreckte lockere Aggregate aus kleinen Molekülen, dagegen sind bei den linearmakromolekularen Stoffen die Kolloidteilchen die Makromoleküle selbst. Auf die jetzt überholte Micellarlehre war an dieser Stelle kurz hinzuweisen, da sie vielfach in der Literatur Eingang gefunden hatte.

4. *Polymeranaloge Umsetzungen* [*17*].

Der Nachweis für die Identität der Kolloidteilchen mit Makromolekülen wurde wesentlich nach den Methoden der klassischen organischen Chemie geführt, wobei allerdings neue, der makromolekularen Chemie angepaßte Methoden für diese Untersuchungen benutzt werden mußten. Auch hier wurde vom Radikalbegriff J. VON LIEBIGs ausgegangen. Bekanntlich veröffentlichte derselbe 1832 die überraschende Beobachtung, daß bei der Überführung von Benzaldehyd in Benzoesäure und deren Derivate die Größe des Radikals Benzoyl unverändert in diesen Verbindungen erhalten bleibt, trotzdem sie sich in chemischer Hinsicht weitgehend unterscheiden (Tabelle 6).

Tabelle 6. *Radikaltheorie* (J. v. LIEBIG 1832).

Benzoesäure $C_7H_6O_2$	$(C_7H_5O)OH$	KOH
Benzoylchlorid C_7H_5OCl	$(C_7H_5O)Cl$	KCl
Benzamid C_7H_7ON	$(C_7H_5O)NH_2$	(KNH_2)
Benzaldehyd C_7H_6O	$(C_7H_5O)H$	(KH)

BERZELIUS schrieb damals, daß dieser Befund eine neue Periode der organischen Chemie einleitet, da dadurch eine erste Klarheit über den Aufbau dieser Stoffe erreicht wurde.

Genau in der gleichen Weise können auch mit makropolymeren Verbindungen chemische Umsetzungen vorgenommen werden, ohne daß sich ihr Polymerisationsgrad, d. h. die Größe des „Makroradikals" ändert. Derartige Umsetzungen werden als polymeranaloge Umsetzungen bezeichnet. Sie liefern den Beweis, daß in diesen polymeren Verbindungen die Grundmoleküle durch Hauptvalenzen gebunden sind. Besonders eindrucksvoll sind solche Umsetzungen, wenn sie an verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe unter Erhaltung des jeweiligen Polymerisationsgrades vorgenommen werden.

Als Beispiel sei die Konstitutionsaufklärung von Cellulosen und Cellulosederivaten angeführt, da hier noch eine weitere für die makromolekulare Chemie charakteristische Arbeitsweise erläutert werden kann, nämlich die der vergleichenden Viskositätsuntersuchungen. Nach den Arbeiten von W. N. HAWORTH [*25*] K. FREUDENBERG [*26*] u. a. sind die Glukosereste in der Cellulose β-glukosidisch gebunden. Weiter stammt von O. L. SPONSLER und W. H. DORE [*27*] der wichtige Nachweis, daß die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen mit einer Kettenstruktur der Cellulosemoleküle in Übereinstimmung stehen. Durch die folgenden Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß die Kolloidteilchen in den Lösungen der Cellulose und ihrer Derivate die Makromoleküle selbst sind [*17*].

Bei einer polymerhomologen Reihe von abgebauten, relativ niederpolymeren Cellulosetriacetaten stimmt das aus dem Endgruppengehalt ermittelte Molekulargewicht mit dem osmotisch bestimmten Molekulargewicht überein; dies beweist, daß hier unverzweigte Kettenmoleküle vorliegen. Aus Viskositätsmessungen an Lösungen dieser Verbindungen ergibt sich, daß sich die Viskositätszahl Z_η (Viskosität einer Lösung von der Konzentration 1 g/1 Liter bzw. der limes-Wert extrapoliert auf die Konzentration 0) derselben nach Tabelle 7 proportional mit dem Polymerisationsgrad ändert.

Bei höherpolymeren Cellulosetriacetaten mit einem Polymerisationsgrad von 200 und mehr, wie sie in der Technik zur Gewinnung von Acetatfasern benutzt werden, läßt sich deren Endgruppenmolekulargewicht nicht mehr genau ermitteln, da die Endgruppen einen zu geringen Anteil am Gesamtmolekül ausmachen. Aber die Beziehung zwischen einem nach der osmotischen Methode bestimmten Polymerisationsgrad $\overline{P}$ und der Viskositätszahl Z_η dieser Verbindungen ist

Tabelle 7. *Vergleich der Molekulargewichte von abgebauten Celluloseacetaten nach der osmotischen und der Endgruppenmethode und die K_m-Konstanten dieser Verbindungen.*

Osmotische Methode		Endgruppenmethode		Mittel aus $\bar{P}$	$Z_\eta \cdot 10^2$ in *m*-Kresol	$K_m \cdot 10^4$ in *m*-Kresol
$\bar{M}$	$\bar{P}$	$\bar{M}$	$\bar{P}$			
5700	20	5900	20	20	1,18	5,9
7900	27	7900	27	27	1,63	6,0
8200	28	9000	31	30	1,77	5,9
11700	40	11000	38	39	2,35	6,0
15800	55	15100	52	54	3,39	6,3
					Mittel:	6,0

$\bar{M}$ = Mittleres Molekulargewicht; $\bar{P}$ = mittlerer Polymerisationsgrad.

auch in dieser Reihe die gleiche (Tabelle 8) wie bei den niederpolymeren Vertretern der Tabelle 7. Daraus ergibt sich, daß die höherpolymeren Cellulosetriacetate den gleichen Bau haben wie die niederpolymeren, mit anderen Worten, daß sie makromolekular gelöst sind und daß ihre Makromoleküle unverzweigte Fadenmoleküle sind.

Tabelle 8. *Bestimmung der K_m-Konstanten höherpolymerer Cellulosetriacetate in m-Kresol.*

$\bar{M}$	$\bar{P}$	$Z_\eta \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
22800	79	5,28	6,7
36000	125	8,35	6,7
41700	145	8,65	6,6
49000	170	9,85	5,8
81000	280	18,05	6,4
93000	325	21,45	6,6
106000	370	24,50	6,6
225000	780	52,10	6,7
		Mittel:	6,5

Diese polymerhomologen Cellulosetriacetate lassen sich bei vorsichtiger Arbeitsweise zu polymeranalogen Cellulosen verseifen, deren Z_η-Werte in SCHWEIZERs Reagens sich proportional mit den Z_η-Werten ihrer Acetate in m-Kresollösung ändern. Damit ist der makromolekulare Bau der Kolloidteilchen in Lösungen der Cellulose in SCHWEIZERs Reagens erwiesen. Es läßt sich weiter aus den Viskositätszahlen der Z_η-Werte in SCHWEIZERs Reagens der Polymerisationsgrad der Cellulosen ermitteln. Dieser ist innerhalb der Fehlergrenze bei den verschiedenen polymerhomologen Cellulosen der gleiche wie bei den entsprechenden Celluloseacetaten. Es ist erstaunlich, daß bei der Überführung von mehreren Tausend Acetatgruppen in Hydroxylgruppen keine Veränderungen in der Größe des Makromoleküls erfolgen (Tabelle 9).

Tabelle 9.
Überführung von Cellulosetriacetaten in polymeranaloge Cellulosen.

Acetate in *m*-Kresol		Cellulosen in SCHWEIZERs Reagens		$\frac{Z_\eta\text{-Acetate}}{Z_\eta\text{-Cellulosen}}$	$K_m \cdot 10^4$ der Cellulosen
$Z_\eta \cdot 10^2$	*DP*	$Z_\eta \cdot 10^2$	*DP*		
3,4	54	2,8	56	1,21	5,0
18,0	285	15,3	305	1,17	5,3
21,4	340	17,6	350	1,22	5,2
60,4	960	47,9	955	1,26	5,0
74,4	1180	58,3	1165	1,27	5,0
104,5	1660	84,0	1680	1,24	5,1
				Mittel: 1,25	5,1

Durch solche polymeranalogen Umsetzungen wurde auch der makromolekulare Bau der Stärke [*28*], des Glykogens [*29*], der Mannane [*30*], des Kautschuks [*31*] und von einer Reihe von Kunststoffen bewiesen. Es können also mit diesen kompliziert gebauten Makromolekülen gleichartige Umsetzungen vorgenommen werden wie mit den Molekülen niedermolekularer Stoffe. Diese polymeranalogen Umsetzungen zeigen in eindrucksvoller Weise die Stabilität der Makromoleküle. Diese Erkenntnis ist für die Umsetzungen von Stoffen der lebenden Zelle von wesentlicher Bedeutung.

Bei den wichtigsten Gruppen der makromolekularen Verbindungen, den Proteinen und Nucleinsäuren, sind polymeranaloge Umsetzungen bisher kaum durchgeführt. Zur Aufklärung der Größe und des Baues ihrer Makromoleküle müssen hier noch andere Methoden Verwendung finden.

Der Beweis für einen makromolekularen Bau von Kolloidteilchen hat grundsätzliche Bedeutung; denn damit sind solche Kolloide nicht unter den Gesichtspunkten der Kolloidlehre als veränderliche Assoziate von kleinen Molekülen zu behandeln, sondern als Makromoleküle, deren Konstitution genau so wie die der Moleküle niedermolekularer Stoffe chemisch aufzuklären ist. Dabei entstehen infolge der Größe und der Empfindlichkeit vieler makromolekularer Stoffe Schwierigkeiten, die sich bei niedermolekularen Stoffen nicht zeigen, so daß — wie gesagt — die genaue Konstitution kaum eines makromolekularen Stoffes mit derselben Genauigkeit durch Formeln wiedergegeben werden kann wie bei niedermolekularen Verbindungen.

5. *Einfluß kleiner Stoffmengen.*

Es erhebt sich die weitere Frage, worauf die häufig festgestellte Unbeständigkeit der kolloiden Lösungen makromolekularer Stoffe zurückzuführen ist, die früher durch die Annahme eines Aufbaues aus lockeren Micellen verständlich gemacht wurde. Solche Veränderungen an kolloiden Lösungen, die vielfach als Alterungserscheinungen bezeichnet wurden, beruhen darauf, daß oft schon äußerst geringe Mengen niedermolekularer Stoffe, vor allem von Luftsauerstoff, ausreichend sind, um die linearen Makromoleküle zu vernetzen oder sie abzubauen. Ein solcher Abbau von Fadenmolekülen hat eine starke Änderung der Viskosität ihrer Lösungen zur Folge. So sind etwa vier Atome Sauerstoff notwendig, um eine Cellulosekette ungefähr auf die Hälfte abzubauen [*32*]. Danach genügt 1 mg Sauerstoff zu einem Abbau von 7,5 g Cellulose vom Polymerisationsgrad 3000, während die hundertfache Menge, also 0,1 g Sauerstoff zum Abbau von 7,5 g Cellulose vom Polymerisationsgrad 30 notwendig ist.

Deshalb sind polymeranaloge Umsetzungen bei makromolekularen Stoffen meist nur unter besonderen Versuchsbedingungen durchzuführen, z.B. unter peinlichem Luftausschluß. Die Versuche sind weiter dadurch erschwert, daß eine Reinigung der Umsetzungsprodukte durch Umfällen nicht durchgeführt werden darf, da alle Stoffe polymolekular sind; denn eine Reinigung und Umfällung hätte eine Veränderung der Zusammensetzung — d.h. des Durchschnittspolymerisationsgrads — dieses polymolekularen Gemisches zur Folge. Bei ähnlichen Umsetzungen niedermolekularer Stoffe, z.B. bei der Überführung von Cellobiose in Cellobioseoctoacetat lassen sich dagegen die Umsetzungsprodukte durch Umkristallisieren von Nebenprodukten reinigen. Gerade diese Schwierigkeiten,

die sich vor allem bei der Untersuchung von Kautschuk in der unangenehmsten Weise bemerkbar machen, haben wohl lange Zeit die Erkenntnis seines makromolekularen Baues verhindert. Der quellbare, kolloidlösliche Kautschuk geht z.B. bei Einwirkung von Luftsauerstoff leicht in einen nur begrenzt quellbaren Kautschuk über, da hier eine Vernetzung der langen Fadenmoleküle durch sehr geringe Sauerstoffmengen bewirkt wird. Ähnliche Vernetzungen, wodurch unbegrenzt quellbare, lösliche Stoffe nur begrenzt quellbar und unlöslich werden, sind inzwischen bei vielen Produkten bekannt geworden, so z.B. beim Polystyrol, wie weiter unten geschildert.

Solche sehr geringfügigen Veränderungen in der Konstitution können auch in chemischer Hinsicht weitgehende Veränderungen im Verhalten hervorrufen, wofür die Polyoxymethylene [*33*] ein Beispiel liefern. Von F. AUERBACH und H. BARSCHALL [*34*] wurden zwei Polyoxymethylene beschrieben, die sich scheinbar in ihren physikalischen Eigenschaften nicht unterscheiden, von denen aber das eine in Natronlauge löslich, das andere dagegen unlöslich ist. Das erste ist ein Polyoxymethylendihydrat, das letztere ein Polyoxymethylendimethyläther, der sich aus dem Hydrat durch Einwirkung von Methylalkohol leicht bildet. Diese prozentual geringfügige Methoxylendgruppe blockiert den Abbau der Polyoxymethylenketten durch Natronlauge; denn dieses Reagens kann nur freie Hydroxylendgruppen angreifen und somit nur das Polyoxymethylendihydrat unter Abbau lösen [*13*].

Formeln der Polyoxymethylene

$$\underline{HO}—CH_2—O—(CH_2—O)_n—CH_2—\underline{OH}$$

α-Polyoxymethylen; wird durch Alkali abgebaut

$$\underline{CH_3O}—CH_2—O—(CH_2—O)_n—CH_2—\underline{OCH_3}$$

γ-Polyoxymethylen; wird durch Alkali nicht abgebaut

$$n = 1 - 200.$$

So können auch bei biologischen Vorgängen geringfügige Änderungen an einzelnen Stellen der Makromoleküle wesentliche Veränderungen im chemischen und physiologischen Verhalten der betreffenden Verbindungen hervorrufen.

6. *Über die Gestalt der Makromoleküle* [*17*].

Ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen niedermolekularen und makromolekularen Verbindungen besteht darin, daß die Gestalt der Makromoleküle einen weit größeren Einfluß vor allem auf die physikalischen Eigenschaften hat, als dies bei niedermolekularen Verbindungen der Fall ist. Während z.B. das normale Nonan C_9H_{20} mit langgestreckten Molekülen sich kaum in seinen physikalischen Eigenschaften, z.B. Siedepunkt, Löslichkeit, von dem isomeren Nonan, dem Tetraäthylmethan, mit kugelförmigen Molekülen unterscheidet, sind die physikalischen Eigenschaften des Glykogens, in dem 5000 und mehr Glukosereste zu einem kugelförmigen Makromolekül gebunden sind, grundverschieden von denen einer Cellulose, bei der die gleiche Zahl von Glukoseresten ein langgestrecktes Kettenmolekül bildet. Deshalb werden die makromolekularen Stoffe zweckmäßig nach ihrer Gestalt unterschieden als Gruppe der sphäromakromolekularen, also der Stoffe mit Kugelmolekülen, und der linearmakromolekularen als solcher mit Fadenmolekülen. Aus Tabelle 10 läßt sich der bedeutende Einfluß der Molekülgestalt auf die physikalischen Eigenschaften der makromolekularen Naturstoffe erkennen.

Tabelle 10. *Kugel- und fadenförmige Polysaccharide und Proteine.*

	Sphärokolloide	Linearkolloide
Polysaccharide	Glykogen	Cellulose, Pektine
Proteine	Ovalbumin, Hämoglobin, Lactoglobulin	Kollagen, Myosin
Aussehen im festen Zustand	pulverig	faserig, zäh
Quellungsververmögen	quellen nicht	quellen stark
Viskosität einer 1 %igen Lösung	niederviskose Sollösungen	hochviskose Gellösungen
Art der Lösungen	NEWTONsche Lösungen	nicht NEWTONsche Lösungen, linearmakromolekulare oder polyionische Viskositätserscheinungen
Strömungsdoppelbrechung[1])	keine	wächst mit zunehmender Länge der Fadenmoleküle
Osmotischer Druck	gehorcht in verdünnten Lösungen dem VAN'T HOFFschen Gesetz	Abweichungen vom VAN'T HOFFschen Gesetz
Diffusion	normal (gehorcht dem FICKschen Gesetz)	anomal (Abweichungen vom FICKschen Gesetz)

[1]) Doppelbrechung einer Lösung infolge Ausrichtung langgestreckter Teilchen beim Strömen der Lösung.

Die makromolekularen Stoffe mit Kugelmolekülen unterscheiden sich im Aussehen, in der Löslichkeit und ihrem sonstigen physikalischen Verhalten kaum von niedermolekularen Stoffen, wie aus Tabelle 11 hervorgeht.

Tabelle 11. *Vergleich zwischen niedermolekularen Stoffen, sphäromakromolekularen Stoffen und Micellkolloiden.*

Eigenschaften	Niedermolekulare Stoffe	Sphäromakromolekulare Stoffe, z.B. Sphäroproteine	Micellkolloide, z.B. Seifen
Lösen sich	ohne Quellung	ohne Quellung	unter Quellung
Gelöste Teilchen sind	monodispers	monodispers	polydispers
Lösung ist eine	NEWTONsche	NEWTONsche	nicht NEWTONsche
1 %ige Lösung ist	niederviskos	niederviskos	hochviskos
Viskosität der Lösungen beim Stehen	unveränderlich	unveränderlich	Alterungserscheinungen
Gelöste Teilchen	dialysieren	dialysieren nicht	dialysieren nicht

Nach Tabelle 5 zeigen dagegen die Stoffe mit Fadenmolekülen ein ganz anderes Verhalten wie die niedermolekularen Verbindungen. Zu diesen Stoffen mit Fadenmolekülen gehören die natürlichen und vollsynthetischen Faserstoffe und eine große Menge von wertvollen Kunststoffen. Die Kenntnis der Größe und vor allem auch der Gestalt der Makromoleküle ist deshalb für Wissenschaft und Technik von Bedeutung; denn die Gestalt der Makromoleküle bedingt eine Reihe von besonderen Erscheinungen, welche bei niedermolekularen Stoffen nicht bekannt sind. So hängt das Faserbildungsvermögen von Gestalt und Größe der

Makromoleküle ab. Weitere Eigentümlichkeiten sind die verschiedenen Formen der Quellung sowie der Zustand der Gellösung. Damit treten also bei linearmakromolekularen Stoffen eine Reihe von neuen physikalischen Zustandsformen auf, die weder als flüssig noch als fest bezeichnet werden können, sondern es sind Übergänge zwischen beiden Zuständen, die besonders charakteristisch z.B. für das Protoplasma in der lebenden Zelle sind.

Solches besonderes Verhalten zeigt sich schon an den Viskositätserscheinungen verdünnter Lösungen. Lösungen von Stoffen mit Kugelmolekülen, wie z.B. die Glykogenlösungen [*29*], gehorchen dem EINSTEINschen Gesetz, denn 1 bis 5%ige Lösungen sind sehr niederviskos, und die Viskositätszahlen von Lösungen von polymerhomologen Glykogenen sind weiter unabhängig von der Größe und damit der Zahl der gelösten Moleküle. Bei linearmakromolekularen Stoffen ist dagegen die Viskositätszahl eine Funktion der Länge der Fadenmoleküle und nimmt z.B. in Lösungen von Cellulosen und Cellulosederivaten proportional mit deren Länge zu, wie aus den Tabellen 7 und 8 hervorgeht. Da diese Viskositätszahlen sich leicht bestimmen lassen, ist damit für die Technik ein wertvolles Verfahren zur Bestimmung des Polymerisationsgrades von Cellulosen und Cellulosederivaten gegeben, also einer Größe, von der bekanntlich die Fasereigenschaften abhängen.

Bei anderen linearmakromolekularen Stoffen, z.B. bei Polyestern [*16*], besteht zwischen beiden Größen eine funktionelle Abhängigkeit [*35*], die darauf beruht, daß diese und einige andere lineare Makromoleküle flexibel sind und daher je nach dem Lösungsmittel Änderungen ihrer Molekülgestalt unterworfen sind.

Zum Unterschied von den Lösungen mit Kugelmolekülen sind schon recht verdünnte, 1 bis 5%ige Lösungen linearmakromolekularer Stoffe außerordentlich hochviskos. So können 2%ige Lösungen von Kautschuk in Benzol 100mal viskoser sein als das Lösungsmittel. Die auffallende Viskositätserhöhung ist nicht nur durch die Länge der Fadenmoleküle bedingt, sondern rührt davon her, daß sich die langen Fadenmoleküle infolge ihres großen Wirkungsbereiches in der Lösung gegenseitig behindern. Es liegt also ein eigentümlicher Lösungszustand vor, der in den Lösungen sphäromakromolekularer Stoffe und niedermolekularer Stoffe nicht möglich ist: der Zustand der Gellösung, der dadurch charakterisiert ist, daß die Moleküle zwar vollkommen solvatisiert, also gelöst werden, aber infolge ihres großen Wirkungsbereiches in der Lösung nicht frei beweglich sind.

Dieser große Wirkungsbereich verursacht auch, daß der Lösungsvorgang ganz anders verläuft als bei niedermolekularen und bei sphäromakromolekularen Stoffen; denn er erfolgt unter Quellung. Diese beruht darauf, daß zwischen die langen Fadenmoleküle sich das Lösungsmittel einlagert und dieselben solvatisiert, noch bevor die Fadenmoleküle infolge ihres großen Wirkungsbereiches in Lösung gehen können. Die Quellung besteht also in einem Eindringen von Lösungsmittel in einen festen linearmakromolekularen Stoff. So quillt Naturkautschuk sehr stark auf, wenn ein Teil desselben mit 10 Teilen Lösungsmittel versetzt wird, und erst bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel bilden sich allmählich die genannten hochviskosen Gellösungen. Schließlich entstehen bei starker Verdünnung — z.B., wenn 1 g Kautschuk in mehreren Litern Benzol gelöst wird — Lösungen, in denen die Fadenmoleküle einigermaßen freie Beweglichkeit besitzen, die also mit den Lösungen niedermolekularer Stoffe zu vergleichen sind. Die Frage des Lösungsvorgangs wird noch dadurch komplizierter, daß je nach dem Lösungsmittel Änderungen der Gestalt der gelösten Moleküle eintreten können.

Bei der früheren Behandlung der Quellung unter den Gesichtspunkten der Kolloidik wurde zwischen unbegrenzt quellbaren und begrenzt quellbaren Kolloiden unterschieden, wobei letztere bei scheinbar gleicher Zusammensetzung nur quellen, ohne gelöst zu werden. Die chemische Untersuchung erbrachte den Nachweis, daß die unbegrenzt quellbaren und begrenzt quellbaren Stoffe nicht vollkommen die gleiche

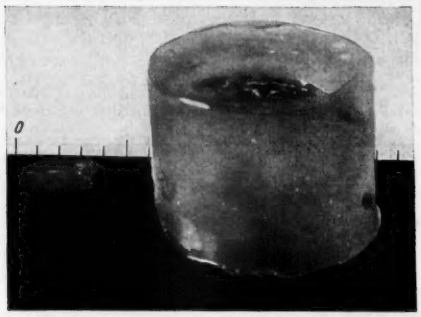


Fig. 2. Quellung eines Stückes Polystyrol mit Divinylbenzolbrücken. Links: Vor der Quellung. Rechts: Nach der Quellung in Benzol.

Zusammensetzung besitzen, sondern sich in ihrer Konstitution unterscheiden; bei begrenzt quellbaren Stoffen sind die langen Fadenmoleküle durch Querbrücken untereinander verbunden, so daß infolge dieser Vernetzung bei Zusatz von Lösungsmittel die Fadenmoleküle nur solvatisiert werden, ohne in Lösung gehen zu können. Da infolge der Länge der Fadenmoleküle die zu solchen Querbrücken notwendigen Stoffmengen außerordentlich gering sein können, entzogen sie sich vielfach dem direkten Nachweis. Weil in vielen Fällen, z.B. bei den Proteinen die Querbrücken leicht gelöst werden, schien der Übergang von begrenzt in unbegrenzt quellbare Kolloide reversibel.

Am Beispiel des Polystyrols [*36*] wurde dieser Übergang eines unbegrenzt quellbaren Kolloids, des normalen Polystyrols, in ein begrenzt quellbares Polystyrol erforscht. Im letzteren sind die langen Fadenmoleküle durch Querbrücken von Divinylbenzol verbunden. Das begrenzt quellbare Polystyrol ist also nichts anderes als ein Mischpolymerisat von Styrol mit außerordentlich geringen Mengen Divinylbenzol, wobei 0,0025% des letzteren ausreichen, um eine solche Verbrückung der Fadenmoleküle des Polystyrols hervorzurufen. Die außerordentlich starke Quellung eines solchen begrenzt quellbaren Polystyrols zeigt Fig. 2.

Eine auffallende Abart der Quellung von linearmakromolekularen Stoffen ist weiter die Inklusion [*37*], die eine indirekte Quellung mit solchen Flüssigkeiten darstellt, durch welche die Fadenmoleküle nicht solvatisiert werden können. Die Inklusion ist also eine

lyophobe Quellung. Sie läßt sich bei Stoffen mit Fadenmolekülen, wie z.B. Wolle und Seide, beobachten und ist vor allem bei Fasercellulosen untersucht. Zwischen deren Fadenmoleküle können indifferente Flüssigkeiten, wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, rein mechanisch eingelagert, d.h. inkludiert werden. Dazu werden Baumwollfasern zuerst mit Wasser, also lyophil gequollen, dann wird das Wasser zwischen den Fadenmolekülen der Cellulose durch wasserlösliche Flüssigkeiten, wie z.B. Aceton, verdrängt; schließlich werden letztere durch wasserunlösliche Flüssigkeiten, wie Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, ersetzt. Diese inkludierten lyophoben Flüssigkeiten werden auch im Hochvakuum beim Erwärmen auf 50 bis 60° nicht vollständig entfernt, sondern bleiben in Mengen von 5 bis 7% zwischen den Fadenmolekülen der Cellulose mechanisch eingeklemmt. Durch diese Inklusion von indifferenten Flüssigkeiten wird die Reaktionsfähigkeit der Cellulose beträchtlich erhöht, so z.B. ihre Bereitschaft zur Acetylierung (Tabelle 12).

Tabelle 12. *Menge der in mercerisierte Baumwolle (DP 1600) inkludierten Lösungsmittel nach zweitägigem Trocknen im Hochvakuum bei 100°.*

Inkludierte Flüssigkeiten	Menge der inkludierten Flüssigkeiten in %	Zahl der Glukoseanhydridmoleküle, die auf 1 Mol Inklusionsmittel kommen	Acetylgehalt nach eintägigem Behandeln mit Essigsäure-Anhydrid-Pyridin bei 60° in %
A. Reine Cellulose			
Wasser	0,0	—	0,3
Methanol	0,3	—	1,3
B. Inklusionscellulose			
Äthylalkohol	2,4	12	21,2
Aceton	2,5	14	21,3
Pyridin	6,4	7	23,6
Cyclohexan	8,1	6	20,1
Benzol	3,4	14	19,1
Tetrachlorkohlenstoff	7,2	12	19,4

Bei dem erwähnten neuartigen physikalischen Verhalten makromolekularer Stoffe spielt also nicht nur die chemische Natur und die Größe der Makromoleküle eine Rolle, sondern weiter auch ihre Form und ihre besondere Gestalt.

Noch weit kompliziertere Verhältnisse in bezug auf Quellung und Viskosität der Lösungen liegen bei heteropolaren makromolekularen Stoffen vor. Polybasische Säuren kommen in der Natur vor, z.B. Polyuronsäuren. Andere werden leicht synthetisch gewonnen, wie z.B. die Polyacrylsäuren [*38*], von denen tausendbasische Säuren bekannt sind. Weiter sind aber auch durch Polymerisation vielwertige Polyamine zugänglich. Die Untersuchung aller dieser heteropolaren Verbindungen [*39*] gibt ein Verständnis für viele Vorgänge in den kolloiden Lösungen der Proteine.

7. *Makromolekulare Chemie und Biologie* [*8*].

Der Nachweis der Existenz der Makromoleküle ist für die Biologie von wesentlicher Bedeutung. Die Makromoleküle sind Bausteine der lebenden Zelle, und die Kenntnis ihrer Eigenschaften trägt zu einem vertieften Verständnis der Vorgänge bei den Substanzen des Lebendigen bei. In einer früheren Periode, als nur kleine Moleküle bekannt waren, sah sich die Biologie gezwungen, zwischen diesen und den Zellbestandteilen größere Einheiten anzunehmen, die zum Aufbau der Zellbestandteile benutzt werden konnten und von denen die eingangs erwähnten Micellen NÄGELIs am bekanntesten geworden sind. Heute sind solche hypothetischen Partikeln überflüssig, da die Makromoleküle die für die Stoffe der lebenden Zelle erforderlichen Eigenschaften besitzen. Auf einige derselben sei hingewiesen.

Die Existenz von Makromolekülen erlaubt die ungeheuere Variationsbreite der für das lebendige Geschehen benötigten Stoffe; so ist z.B. bereits die Zahl der Isomeren bei Proteinmolekülen praktisch unendlich. Bei der Annahme eines Proteins vom Molekulargewicht 100000, das aus 20 verschiedenen Aminosäuren aufgebaut ist, ergibt sich eine Isomerenzahl von 10^{1270}. Die Größe dieser Zahl wird anschaulich bei Gegenüberstellung mit der Zahl der Wassermoleküle, die in den Meeren der Erde vorhanden ist und die „nur" 10^{46} beträgt (Tabelle 13).

Tabelle 13. *Zahl der Isomeren eines Proteins vom Molekulargewicht 10^5. Proteinmolekül aufgebaut aus je 50 von 20 verschiedenen Aminosäuren.*

Zahl der Isomeren: 10^{1270}.

Zum Vergleich die Anzahl der Wassermoleküle der Weltmeere:
18 g Wasser enthalten $6 \cdot 10^{23}$ Moleküle
Volumen der Meere etwa $1{,}3 \cdot 10^{24}$ cm³.
Die Weltmeere enthalten also etwa $4 \cdot 10^{46}$ Moleküle.

Es ist also danach eine unendliche Zahl von Isomeren von Proteinen möglich, deren einzelne Vertreter wie die Isomeren von niedermolekularen Stoffen sich etwas chemisch und in den physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Somit besteht die Möglichkeit, daß jeder lebende Organismus, sei es der Jetztzeit, sei es früherer Erdperioden, seine eigenen Proteinmoleküle besitzt, die etwas von denen eines anderen Organismus verschieden sind. Diese Folgerung ist im Grunde selbstverständlich, da letzten Endes auch das chemische Geschehen eines jeden lebenden Organismus von dem eines anderen Organismus unterschieden sein muß, weil sich aus einer Keimanlage immer nur ein ganz bestimmtes Individuum herausformt, welches mit seinesgleichen zwar ähnlich, aber nicht identisch ist.

Mit dieser grenzenlosen Mannigfaltigkeit im stofflichen Aufbau auf makromolekularem Gebiet und mit der großen Reaktionsfähigkeit und Veränderungsfähigkeit der natürlichen makromolekularen Verbindungen ist auf der anderen Seite die erstaunliche Stabilität des makromolekularen Gerüstes verbunden. Letztere ist dafür verantwortlich, daß die „unvorstellbar strengen Ansprüche an die Integrität der Erbsubstanz" befriedigt werden können, die an einen normalen Entwicklungsvorgang des Organismus gestellt sind, worauf E. HADORN in seinem Referat bei der Naturforscherversammlung in Essen 1952 aufmerksam machte. So erscheinen die Makromoleküle gleichzeitig als Träger feinster Strukturen und Vollzieher eines sehr mannigfaltigen Chemismus. Gestalt und Größe der Makromoleküle ermöglichen beides, und so findet man, daß die Makromoleküle der lebenden Substanz die notwendige Grundlage für den Vererbungsvorgang bieten.

Festzuhalten ist aber, daß ein einzelnes Makromolekül noch nicht lebendig ist, auch wenn es noch so groß und kompliziert ist. Es gehören dazu außer

Makromolekülen noch zahlreiche kleine Moleküle, die in genau vorgeschriebenen chemischen Reaktionen in einer spezifisch geformten Umgebung zusammenwirken und so ein „atomos" des Lebendigen [8] bilden, das genau so wie die Atome der Elemente nicht unterteilt werden kann; sonst verliert es sein „Lebendigsein". Sieht man sich nach solch einer Mindestgröße des Lebendigen um, so stößt man in der lebenden Natur auf die Zelle. Die Zellen sind in diesem Sinn die „Atome" der Organismen, insbesondere die Keimzellen: denn aus einer Spore oder einer befruchteten Eizelle kann kein wesentlicher Bestandteil entfernt werden, ohne daß der normale Werdegang des Organismus gestört wird. Als Beispiel für ein solches kleinstes „atomos" des Lebendigen in der Welt der Organismen lassen sich z.B. Bakteriensporen anführen, von denen S. ARRHENIUS annahm, daß sie durch ihre Verbreitung im Weltenraum das Leben von einem Himmelskörper auf einen anderen übertragen. Um den komplizierten Bau dieses kleinsten „atomos" des Lebendigen sich klarzumachen, kann man annehmen, daß etwa 50 Millionen Atome, die ein solches „atomos" des Lebendigen enthält, auf eine bestimmte Anzahl von Makromolekülen und kleinen Molekülen verteilt sind, wie z.B. aus Tabelle 14 schätzungsweise hervorgeht.

Tabelle 14. *Eine Bakterienspore mit einem Durchmesser von 0,124 μ hat ein Gewicht von 10^{-15} g (bei spez. Gew. = 1) und besteht nach Abzug eines Wassergehaltes von 50 % aus $5 \cdot 10^7$ Atomen.*

Zahl der Moleküle, wenn die Bakterienspore aufgebaut ist zu:

30 % aus Makromolekülen	mit 10^6 Atomen	= 15 Makromoleküle
30 % aus Makromolekülen	mit 10^5 Atomen	= 150 Makromoleküle
10 % aus Makromolekülen	mit 10^4 Atomen	= 500 Makromoleküle
10 % aus Molekülen	mit 10^3 Atomen	= 5000 Moleküle
10 % aus Molekülen	mit 10^2 Atomen	= 50000 Moleküle
10 % aus Molekülen	mit 10 Atomen	= 500000 Moleküle

Diese letzte Tabelle sei angeführt, um gerade die zahlreichen Biologen unter den Zuhörern darauf hinzuweisen, daß es zweckmäßig ist, biologisch wichtige Objekte, wie z.B. Chromosomen, nicht nur, wie es bisher in der Regel geschah, durch ihre Größe und ihre Form zu charakterisieren, sondern auch durch die ungefähre Zahl der Atome, die in ihnen enthalten ist, um dadurch eine Vorstellung über die großen Möglichkeiten chemischen Umsatzes zu gewinnen; denn im Durchschnitt enthält allgemein 1 g, d.h. 1 cm^3 organischer lebendiger Substanz 10^{23} Atome.

Vergegenwärtigt man sich den außerordentlich komplizierten Aufbau eines solchen „atomos" des Lebendigen, so ist es auffallend, daß nur relativ wenig Arten von Lebewesen heute auf der Erde existieren, schätzungsweise wenige Millionen Arten von Pflanzen und Tieren, und daß die Individuen dieser Arten, in deren Körperzellen und ihren Bestandteilen sich das Zusammenwirken zwischen ihren lebenswichtigen Makromolekülen und den kleinen Molekülen eingestellt hat, in ungeheurer Folge von Generationen der Art treu oder nur mit geringen Abweichungen erhalten bleiben; denn vom chemischen Standpunkt wäre eine unendliche Zahl von verschiedenen Arten möglich bei der unendlichen Fülle von makromolekularen Aufbau- und Reaktionsmöglichkeiten, von verschiedensten Formen bei Makromolekülen, ihrem Zusammenspiel mit kleinen Molekülen und der daraus resultierenden, höchst verschiedenartigen und variablen Architektonik vom „atomos" des Lebendigen. Diese Konstanz der Art muß also durch noch weitere Gestaltungs- und Formfaktoren wesentlich bedingt sein, die auch die Weiterentwicklung, sei es von Pflanzen oder Tieren, in bestimmter Richtung leiten.

Wenn man schließlich die lebende Substanz unter den Gesichtspunkten der makromolekularen Chemie [40], [41] und des daraus resultierenden, ziemlich umfangreichen „atomos" des Lebendigen betrachtet, so scheinen Vorstellungen über eine Urzeugung auch des kleinsten lebendigen Organismus durch allmählichen Übergang von anorganischer in organische und weiter in organisierte Materie voreilig, Annahmen, wie sie in den letzten Jahrzehnten vielfach diskutiert wurden. Wissenschaftler späterer Generationen dürften bei einem vertiefteren Einblick in das bewundernswürdige Geschehen des Lebendigen solche einfachen Annahmen und Vorstellungen mit dem gleichen Erstaunen betrachten, wie wir heute die Überlegungen des Brüsseler Arztes VAN HELMONT [42] über das Entstehen von Mäusen aus Weizenkörnern und getragener Wäsche ansehen. Das Lebendige, das sich ständig wieder bildet und erneuert, ist auf Grund nur chemischer — und zwar mikro- wie makromolekularer — Gegebenheiten unerklärbar, ob es sich nun im kleinsten „atomos" des Lebendigen oder in einem größeren Organismus äußert.

Der Naturwissenschaftler muß hier nach weiteren zusätzlichen Faktoren Ausschau halten. Einige Schritte weiter führt ihn die makromolekulare Chemie, die sich heute als ein Bindeglied darstellt zwischen der niedermolekularen organischen Chemie und der Cytologie, gesetzmäßig herauswachsend aus der niedermolekularen organischen Chemie, aber mit dem ungleich größeren Reichtum ihrer Möglichkeiten die lebendige Substanz gestaltend. Außerdem bedient sich die makromolekulare Chemie über die quantitativen Gesetze der reinen Chemie hinaus einer Reihe von qualitativen Gesetzmäßigkeiten der Form und Gestalt und führt so hinauf bis zur Stufe des „atomos" des Lebendigen. Auf dieser Grundlage vermag dann das Spiel des Lebens einzusetzen, das wir mit um so mehr Bewunderung und Ehrfurcht betrachten werden, je vertiefter unsere Erkenntnisse auf diesem Gebiet werden.

Literatur.

[1] Vgl. auch Vortrag auf der 89. Versammlung dieser Gesellschaft, Düsseldorf 1926. Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 (1926). — [2] 415. Mitt. vgl. Makromolekulare Chem. **14**, 179 (1954). — [3] Vgl. frühere Mitteilungen: STAUDINGER, H.: Naturwiss. **17**, 141 (1928); **22**, 35, 87 (1934); **25**, 673 (1937). — [4] STAUDINGER, H.: Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose. Berlin: Springer 1932. — [5] STAUDINGER, H., u. J. FRITSCHI: Helv. chim. Acta **5**, 785 (1922). — [6] STAUDINGER, HJ.: Makromolekulare Chem. **2**, 88 (1948). — [7] Anorganische makromolekulare Stoffe werden hier nicht behandelt. — [8] STAUDINGER, H.: Makromolekulare Chemie und Biologie. Basel: Wepf 1947. — STAUDINGER, H., u. M. STAUDINGER: Die makromolekulare Chemie und ihre Bedeutung für die Protoplasmaforschung. In Handbuch der Protoplasmatologia. Wien: Springer 1954. — [9] FISCHER, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 609 (1906). — [10] STAUDINGER, H.: Angew. Chem. **42**, 69 (1929). — SCHULZ, G. V.: Z. Elektrochem. **44**, 102 (1938). — [11] THE SVEDBERG u. K. O. PEDERSEN: Die Ultrazentrifuge. Leipzig: Theodor Steinkopff 1940. — THE SVEDBERG: Z. physik. Chem. **121**, 65 (1926). — [12] SCHULZ, G. V.: Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 27 (1936). — SCHULZ, G. V., u. A. DINGLINGER: Z. physik. Chem., Abt. B **43**, 47 (1939). — [13] STAUDINGER, H., H. JOHNER, R. SIGNER, G. MIE u. J. HENGSTENBERG: Z. Physik. Chem. **126**, 425 (1927). — [14] SCHULZ, G. V., u. E. HUSEMANN: Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 23 (1942). — [15] CAROTHERS, W. H.: Collected Papers. New York 1940. — [16] BATZER, H.: Angew. Chem. **66**, 513 (1954). — [17] STAUDINGER, H.: Organische Kolloid-

chemie, 3. Aufl. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1950. — [18] STAUDINGER, H., u. K. WAGNER: Makromolekulare Chem. **12**, 168 (1954). — [19] STAUDINGER, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2893 (1929). — [20] PUMMERER, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2167 (1927). — [21] KARRER, P.: Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate, S. 4 u. 8. Leipzig 1925. — [22] HESS, K.: Chemie der Cellulose, S. 590. Leipzig 1928. — [23] BERGMANN, M.: Naturwiss. **14**, 1224 (1926). — Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2973 (1926). — [24] MEYER, K. H., u. H. MARK: Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 593 (1928). — MEYER, K. H.: Naturwiss. **16**, 781, 892 (1928). — [25] HAWORTH, W. N.: The Constitution of Sugars. London 1929. — [26] FREUDENBERG, K.: Tannin, Cellulose, Lignin. Berlin 1933. — [27] SPONSLER, O. L., and W. H. DORE: Colloid Sympos. Monogr. **126**, 174 (1926). — [28] STAUDINGER, H., u. E. HUSEMANN: Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937). — [29] STAUDINGER, H., u. E. HUSEMANN: Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937). — [30] HUSEMANN, E.: J. prakt. Chem. **155**, 241 (1940). — [31] STAUDINGER, H., u. E. O. LEUPOLD: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 309 (1934). — [32] STAUDINGER, H., u. J. JURISCH: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2283 (1938). — [33] STAUDINGER, H., u. M. LÜTHY: Helv. chim. Acta **8**, 65 (1925). — STAUDINGER, H., R. SIGNER u. Mitarb.: Liebigs Ann. Chem. **474**, 145 (1929). — [34] AUERBACH, F., u. H. BARSCHALL: Arb. ksl. Gesundh.amt **27**, 183 (1907). — [35] KUHN, W.: Angew. Chem. **49**, 858 (1936). — Helv. chim. Acta **32**, 735 (1949). — Vgl. auch STUART, H. A.: Die Physik der Hochpolymeren, Bd. II: Das Makromolekül in Lösungen. Berlin: Springer 1953. — [36] STAUDINGER, H., u. W. HEUER: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1164 (1934). — STAUDINGER, H., u. E. HUSEMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1618 (1935). — [37] STAUDINGER, H., u. W. DÖHLE: J. prakt. Chem. **161**, 219 (1942). — STAUDINGER, H.: IN DEN BIRKEN, K.-H., u. M. STAUDINGER: Makromolekulare Chem. **9**, 148 (1953). — [38] STAUDINGER, H., u. E. URECH: Helv. chim. Acta **12**, 1107 (1929). — STAUDINGER, H., u. E. TROMMSDORFF: Beitrag im Buch: Die hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 333. Berlin: Springer 1932. — [39] KERN, W.: Z. physik. Chem., Abt. A **181**, 249, 283 (1938); **184**, 197, 302 (1939). — STRAUSS, U. P., u. R. M. FUOSS: In H. A. STUART: Die Physik der Hochpolymeren, Bd. II: Das Makromolekül in Lösungen, S. 680. Berlin: Springer 1953. — [40] Vgl. Beitrag von STAUDINGER, H. in DENNERT, W.: Die Natur das Wunder Gottes, S. 128—148. Bonn: Athenäum-Verlag 1950. — [41] SCHULZ, G. V.: J. makromolekulare Chem. **1**, 35 (1943). — Naturwiss. **37**, 223 (1950). — [42] HELMONT, J. P. VAN: Ortus medicinae. Amsterdam 1652. Zit. nach W. BULLOCH, The History of Bacteriology, S. 68. Oxford: Univ. Press 1938.

Staatliches Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br.

Eingegangen am 27. September 1954.

Die Chemie der makromolekularen Stoffe*).

Von K. HAMANN, Stuttgart.

Makromolekulare Stoffe kommen in der Natur vor und lassen sich synthetisch herstellen. Beide Stoffklassen sind von großer Bedeutung: Makromolekulare Naturstoffe als Bausteine der Zelle, synthetische makromolekulare Stoffe als Rohstoffe für die Technik. Die Entwicklung auf beiden Gebieten ist in enger Verbindung miteinander erfolgt. Unsere Kenntnisse über natürliche Makromoleküle wären nicht denkbar ohne die Arbeiten über synthetische Makromoleküle.

Die Untersuchung der synthetischen makromolekularen Stoffe bietet gegenüber den makromolekularen Naturstoffen manche Vorteile. Die Bausteine der Makromoleküle und die Verknüpfungsart sind in vielen Fällen bekannt. Deshalb konnten an ihnen Beziehungen zwischen der Struktur der Makromoleküle und ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften aufgeklärt werden. Ziel dieses Referates ist es, einen Überblick über diese Arbeiten zu geben. Es sollen nacheinander die Reaktionen zum Aufbau der hochmolekularen Stoffe, die Konstitution dieser Stoffe und Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften betrachtet werden. Es ist natürlich nur möglich, für diese Punkte die allgemeinen Grundlagen und wenige charakteristische Beispiele zu erörtern, um an ihnen die Richtung und die Ergebnisse der Forschung aufzuzeigen.

1. Aufbau makromolekularer Stoffe.

Der Aufbau makromolekularer Substanzen erfolgt durch die gleichen Reaktionen, die niedermolekulare Stoffe aneinander binden. Die Umsetzung zwischen zwei Reaktionspartnern ist bedingt durch das Vorhandensein von reaktionsfähigen Atomen oder Atomgruppen, die miteinander reagieren.

Die Zahl der reaktiven Gruppen wird als Funktionalität bezeichnet. Ob bei einer chemischen Reaktion ein niedermolekulares oder ein hochmolekulares Reaktionsprodukt entsteht, hängt von der Zahl der reaktiven Gruppen, der Funktionalität der Ausgangsstoffe, ab. Um makromolekulare Substanzen zu erhalten, müssen die Ausgangsstoffe mindestens die Funktionalität zwei besitzen. In Abhängigkeit von der Funktionalität der Ausgangsstoffe werden Makromoleküle verschiedener Konstitution erhalten [1]:

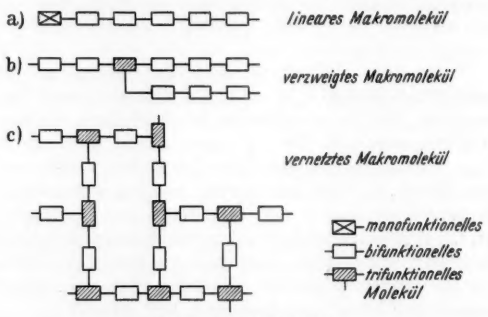


Fig. 1. Funktionalität.

Reagieren bifunktionelle Moleküle miteinander, so werden lineare Makromoleküle erhalten (Fig. 1a). Wenn dagegen einer der Ausgangsstoffe mehr als zwei reaktionsfähige Gruppen besitzt, also polyfunktionell ist, so entstehen zuerst Makromoleküle mit Seitenketten, verzweigte Makromoleküle (Fig. 1b) und hierauf durch weitgehende Verknüpfung ein dreidimensionales, ein vernetztes Makromolekül (Fig. 1c).

Die Synthese der für die Polyreaktionen notwendigen mehrfunktionellen Ausgangsstoffe ist der wichtigste Zweig der technisch-organischen Chemie in den letzten zwei Jahrzehnten. Eine besondere Bedeutung kommt dem Azetylen als Ausgangsstoff für diese Synthese zu [2].

Drei Reaktionstypen dienen zum Aufbau von Makromolekülen: Die Polykondensation, die Polyaddition und die Polymerisation.

*) Vortrag, gehalten auf der 98. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte am 13. September 1954 in Freiburg i. Br.

Bei der *Polykondensation* reagieren Moleküle mit mindestens zwei reaktionsfähigen Gruppen, unter Austritt eines niedermolekularen Stoffes wie Wasser, Ammoniak, Halogenwasserstoff miteinander. In Fig. 2 sind als Beispiele für eine Polykondensation die Bildung eines Polyesters aus einer Dikarbonsäure und einem Glykol, die Bildung eines Polyamids aus einer w-Aminokarbonsäure und die Herstellung eines Silikones dargestellt.

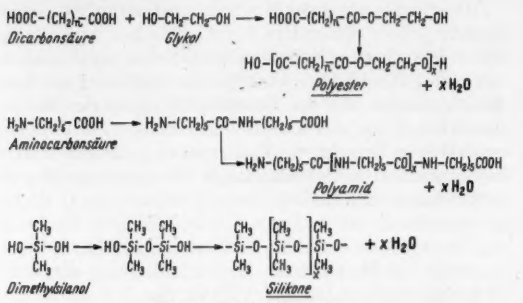


Fig. 2. Polykondensation.

Bei der *Polyaddition* addieren sich die Komponenten unter Wanderung eines Wasserstoffatoms, ohne daß sich kleinere Moleküle abspalten. In Fig. 3 ist die Bildung eines niedermolekularen Urethans der Bildung eines Polyurethans gegenübergestellt [3].

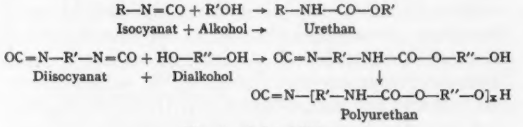


Fig. 3. Polyaddition.

Die Polykondensation und Polyaddition sind Stufenreaktionen. Dadurch ist es möglich, diese Reaktionen an einem beliebigen Punkt zu unterbrechen. Die Zwischenstufen sind isolierbar, sie können auf Grund der reaktionsfähigen Endgruppen weiterkondensieren. Diese Eigenschaft ist für die Praxis wichtig. Die Zwischenstufen können dem jeweiligen Anwendungszweck angepaßt, als Preß-, Gießharz oder Lack verwendet und hierauf erst bis zur Endstufe weiterkondensiert werden. Von dieser Eigenschaft macht man insbesondere bei der Verwendung der Polyester, der Phenol- und Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukte Gebrauch.

Unter *Polymerisation* versteht man die Aneinanderlagerung von ungesättigten oder ringförmigen Verbindungen zu einem hochpolymeren Stoff derselben prozentualen Zusammensetzung wie das Monomere, ohne Abspaltung niedermolekularer Substanzen. Die Polymerisation ist im Gegensatz zur Polykondensation eine Kettenreaktion, die Zwischenprodukte sind nicht isolierbar, faßbar ist nur das Endprodukt. Der Reaktionsmechanismus der Polymerisation ist komplizierter als der der Polykondensation und Polyaddition. Die Polymerisation erfolgt in drei Reaktionsschritten, der Aktivierung, der Wachstumsreaktion und dem Kettenabbruch (Fig. 4).

Die Aktivierung ungesättigter Verbindungen kann auf Grund der Reaktionsweise dieser Verbindungen in der niedermolekularen Chemie, die entweder nach einem radikalischen oder ionischen Mechanismus

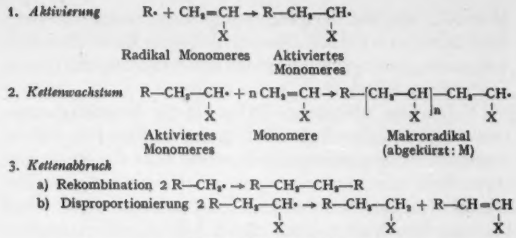


Fig. 4. Polymerisation.

reagieren, verstanden werden. So kann die Aktivierung ungesättigter Verbindungen bei der Polymerisation radikalisch oder ionisch erfolgen. Man unterscheidet deshalb Polymerisationen, die nach einem Radikalketten- oder einem Ionenkettenmechanismus [4] ablaufen.

Bei der Radikalkettenpolymerisation kann die Aktivierung des Monomeren durch Licht, Wärme oder Radikale[1]) erfolgen. Die wichtigste Form der Aktivierung ist die katalytische Anregung durch die Zugabe solcher Substanzen, die unter den Versuchsbedingungen in radikalartige[1]) Bruchstücke zerfallen. Diese Radikale lagern sich an die Doppelbindung des Monomeren an, das entstehende Monomerenradikal lagert weiter Moleküle des Monomeren an. Die Kette wächst in Form eines Makroradikals. Der Radikalkettenmechanismus dieser Polymerisation wird dadurch sicher bewiesen, daß Stoffe wie Peroxyde, Azoverbindungen, Tetraphenylbernsteinsäuredinitril, die unter den Reaktionsbedingungen freie Radikale liefern, Polymerisation auslösen und daß die die Polymerisation auslösenden Radikale in das Makromolekül eingebaut und nachgewiesen wurden.

Eine besondere Form der Aktivierung ist die Redoxkatalyse. Hierbei werden Oxydationsmittel mit Reduktionsmitteln kombiniert. Die Reaktion zwischen Oxydation- und Reduktionsmittel liefert Radikale [5]. Durch die Kombination geeigneter Oxydationsmittel und Reduktionsmittel ist es möglich, die Bildung der Radikale auf die Anregung der einzelnen Monomeren abzustimmen. Durch bestimmte Metallsalze lassen sich die Redoxsysteme aktivieren. Diese Form der Anregung ist technisch bedeutungsvoll. So kann die Reaktionsdauer bei der Herstellung des künstlichen Kautschuks, des Bunas, von 25 auf 1 Std herabgesetzt werden, wenn als Katalysator statt Ammoniumpersulfat Redoxsysteme wie Cumolhydroperoxyd, Invertzucker und Eisen (2)-salze benutzt werden. Die Reaktion wird nicht nur beschleunigt, sondern durch die Anwendung dieser Redoxsysteme kann die Reaktion auch bei niedrigeren Temperaturen 0° statt 50 bis 60° durchgeführt werden. Hierdurch werden Polymerisate mit wesentlich verbesserten Eigenschaften erhalten.

Die Polymerisation wird beendet durch die Abbruchreaktion. Durch diese Reaktion wird das wachsende aktive Makroradikal inaktiviert und in ein stabiles Makromolekül übergeführt. Der Kettenabbruch kann auf verschiedene Weise erfolgen. In Fig. 4 ist der Abbruch durch Rekombination und durch Disproportionierung dargestellt. Bei der Rekombination vereinigen sich zwei Radikale zu einem gesättigten

[1]) Ein Radikal ist eine Molekülgruppe, die ein einzelnes ungepaartes Elektron enthält und dadurch große Additionsfähigkeit besitzt.

Molekül. Bei der Disproportionierung reagieren zwei Radikale derart miteinander, daß ein Makromolekül mit einer gesättigten und eines mit einer ungesättigten Endgruppe entsteht.

Neben der Abbruchreaktion ist die Übertragungsreaktion von besonderer Bedeutung (s. Fig. 10). Unter einer Übertragungsreaktion versteht man die Reaktion eines Radikals mit einer anderen Verbindung in der Weise, daß der radikalische Zustand auf diese Verbindung übertragen wird. Bei der Radikalkettenpolymerisation kann die wachsende Kette, die als Makroradikal vorliegt, mit den verschiedensten Reaktionskomponenten, beispielsweise mit dem Monomeren, Polymeren, Lösungsmittel oder Zusatzstoffen wie Reglern oder Stabilisatoren im Sinne einer Übertragungsreaktion reagieren (s. Fig. 10/1). Das Makroradikal überträgt seinen Radikalzustand auf den Reaktionspartner und geht, beispielsweise durch Anlagern eines Wasserstoffatoms, in ein Makromolekül über.

Diese Übertragungsreaktion und die Aktivierung sind die wichtigsten Teilreaktionen der Polymerisation.

Durch die Polymerisation werden eine Reihe wichtigster Produkte: Kunststoffe, Kunstkautschuk und synthetische Fasern hergestellt. Als Beispiele seien genannt: Polyäthylen, Polyvinylchlorid, Polymethacrylester, Polyacrylnitril und Buna. In Fig. 5 sind einige der wichtigsten Polymerisationsprodukte mit der Grundstruktur des Makromoleküls, den häufigsten Handelsnamen und dem ungefähren Polymerisationsgrad angegeben.

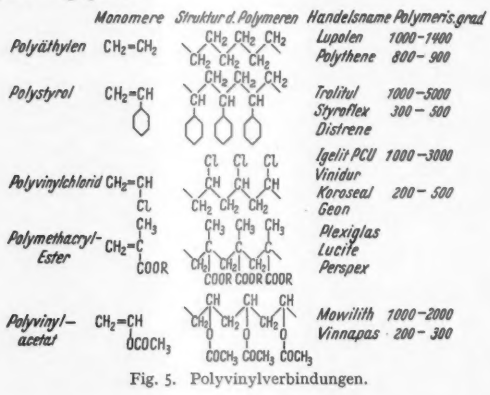


Fig. 5. Polyvinylverbindungen.

Eine besondere Form der Polymerisation ist die Copolymerisation, bei der zwei oder mehrere Monomere gleichzeitig polymerisiert werden [6]. Entsprechendes gilt für die Polykondensation und die Polyaddition. Das erhaltene Copolymere ist ein Makromolekül, das aus zwei oder mehreren sich wiederholenden Einheiten aufgebaut ist.

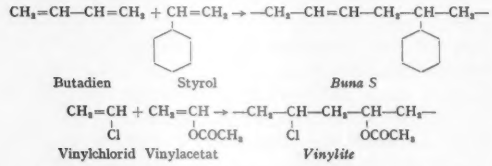


Fig. 6. Mischpolymerisation.

Fig. 6 zeigt als Beispiel für eine Copolymerisation die Reaktion von Butadien und Styrol, die zu dem Kunstkautschuk Buna S führt, und die Reaktion zwischen Vinylchlorid und Vinylacetat. Die Grundeinheiten können in der Kette in verschiedener Weise z. B. regelmäßig oder unregelmäßig angeordnet sein. Welche Anordnung bei der Copolymerisation entsteht, hängt von der wechselseitigen Reaktionsfähigkeit der Monomeren und der aus ihnen gebildeten Radikale ab.

Das Verständnis der Mischpolymerisation ist in den letzten Jahren besonders durch Arbeiten amerikanischer Forscher gefördert worden. Es konnte eine Gleichung der Mischpolymerisation abgeleitet werden, die es erlaubt, aus der Zusammensetzung der Monomerenmischung die Zusammensetzung des Copolymerisates zu berechnen. Ferner ist es gelungen, durch halbquantitative Betrachtungen die einzelnen Monomeren durch zwei Größen, den e-Wert und den Q-Wert, zu charakterisieren. Diese Größen hängen nur von der Struktur des einzelnen Monomeren ab. Der e-Wert kann als ein Maß für die Überschußladung der miteinander reagierenden Molekülteile, der Q-Wert als ein Maß für die Reaktionsfähigkeit der Monomeren betrachtet werden[1]). Jedes Monomere ist durch diese e- und Q-Werte charakterisiert. Diese e- und Q-Werte sind für eine große Zahl von Monomeren bekannt. Aus ihnen kann, indem die Q-Werte als Abszisse und die e-Werte als Ordinate aufgetragen werden, eine „Landkarte für die Mischpolymerisation" zusammengestellt werden. Ihre Bedeutung liegt darin, daß sich für jedes Monomere, dessen Koordinaten in der Landkarte bekannt sind, vorausberechnen läßt, wie es mit anderen Monomeren mischpolymerisiert. Diese Arbeiten werden hier erwähnt, um zu zeigen, daß Ansätze vorhanden sind, um das Verhalten der Monomeren auf diesem schwierig zu verstehenden Gebiet quantitativ zu verstehen und auf die Konstitution der Monomeren zurückzuführen.

Die technische Bedeutung der Copolymerisation liegt in der Möglichkeit, die Eigenschaften der Copolymerisate durch die Art und die Mengenverhältnisse der Monomeren zu variieren. So können durch die Copolymerisation die mechanischen Eigenschaften wie Härte, Elastizität, ferner der Erweichungspunkt, die Löslichkeit, die Verarbeitungsbedingungen verändert werden. Von dieser Möglichkeit macht die Technik in weitem Umfange Gebrauch.

2. *Konstitution makromolekularer Stoffe.*

Durch die drei Reaktionstypen: Polykondensation, Polymerisation und Polyaddition werden Makromoleküle erhalten. Die Erforschung der Konstitution dieser Makromoleküle ist eine der wichtigsten Aufgaben der makromolekularen Chemie. Bei dem Aufbau von Makromolekülen durch diese Polyreaktionen werden keine Makromoleküle einheitlichen Molekulargewichtes erhalten. Die synthetischen makromolekularen Stoffe sind stets Gemische von Polymerhomologen, d. h. von Makromolekülen desselben Bauprinzipes, aber unterschiedlichen Molekulargewichts.

Die erste Charakterisierung dieser Polymerhomologen erfolgt durch das mittlere Molekulargewicht.

[1]) Q ist im wesentlichen eine Exponentialfunktion, deren negativer Exponent diejenige Aktivierungsenergie darstellt, welche nötig ist, um die Anlagerung des ankommenden Monomeren an das Radikal am Kettenende zu bewirken.

Die Abhängigkeit der Eigenschaften eines Stoffes vom Molekulargewicht zeigt das Beispiel des Polyisobutylens. Durch Polymerisation des Olefins Isobutylen mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren nach einem Ionenkettenmechanismus [*4b*] erhält man je nach den Polymerisationsbedingungen Polyisobutylene verschiedenen Molekulargewichtes. Polyisobutylene mit einem mittleren Molekulargewicht von 3000 bis 4000 sind zähflüssige Öle, von 50000 wachsartige Stoffe und von 100000 bis 200000 eine kautschukartige Substanz.

Die Angabe des mittleren Molekulargewichtes ist zur Charakterisierung nicht ausreichend. Stoffe des gleichen mittleren Molekulargewichtes zeigen häufig starke Unterschiede in den Eigenschaften. Dieses wird verständlich, wenn man bedenkt, daß zwei Stoffe, die gleiches mittleres Molekulargewicht besitzen, sich in den nieder- und hochmolekularen Anteilen, die das mittlere Molekulargewicht ergeben, stark unterscheiden können. Zur besseren Charakterisierung der makromolekularen Stoffe, als es durch das mittlere Molekulargewicht möglich ist, ist es notwendig, die Verteilung der verschiedenen Molekulargewichte im Reaktionsprodukt zu kennen. Zur quantitativen Darstellung dient die Kettenlängenverteilungsfunktion.

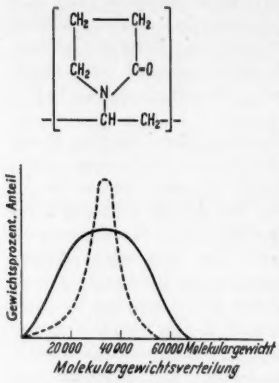


Fig. 7. Polyvinylpyrrolidon.

Die Bedeutung der Verteilungsfunktion wird am Polyvinylpyrrolidon [*7*] erläutert. Das Polyvinylpyrrolidon wird unter dem Namen Periston als Blutplasma-Ersatzmittel benutzt. Polyvinylpyrrolidon ist wie alle synthetischen Polymerisate ein Gemisch von Polymerhomologen. Es ist unerwünscht, daß zu hochmolekulare Anteile vorhanden sind, da diese in Körperorganen gespeichert werden. Anfänglich erhielt man bei der Polymerisation Produkte eines mittleren Molekulargewichts von 47000, bei denen die Molekulargewichte bis 200000 streuten. Später gelang es, Produkte herzustellen, die bei einem mittleren Molekulargewicht von 28000 anfänglich Fraktionen bis zu einem Molekulargewicht von 80000, später sogar nur bis zu 60000 enthielten. Die Charakterisierung dieser Produkte durch eine Verteilungsfunktion zeigt schematisch Fig. 7: Das Polyvinylpyrrolidon, das durch die gestrichelte Kurve charakterisiert wird, ist einheitlicher, es enthält weniger nieder- und hochmolekulare Anteile als das durch die ausgezogene Kurve gekennzeichnete Produkt.

Molekulargewicht und Verteilungsfunktion sind aber nur der Anfang der Konstitutionsermittlung. Bei synthetischen makromolekularen Stoffen lassen sich aus der Natur der Grundbausteine und der bei der Synthese benutzten Polyreaktion Schlüsse über den Kettenaufbau ziehen. Diese Kenntnis über das allgemeine Bauprinzip der Kette ist nicht ausreichend als Konstitutionsangabe der Makromoleküle. Die Makromoleküle besitzen feinere Konstitutionsunterschiede, die für ihre Eigenschaften wichtig sind. Durch chemische und physikalische Methoden hat man versucht, Einblick in diese spezielle Konstitution zu gewinnen. Einige Beispiele sollen die erhaltenen Ergebnisse erläutern.

Die polymerisierbaren Monovinylverbindungen sind in den meisten Fällen einseitig substituierte Olefine. Für die Aneinanderlagerung gibt es zwei Verknüpfungsmöglichkeiten. Sie kann derart erfolgen, daß die Substituenten in der Kette in 1,3-Stellung oder in 1,2-Stellung stehen. Wenn beide Verknüpfungsmöglichkeiten auftreten, ist es wünschenswert, zu wissen, mit welchem Anteil beide vorhanden sind. In den meisten Fällen erfolgt die Anlagerung zur 1,3-Stellung. Dieses wurde beim Polystyrol durch thermischen Abbau und die Konstitutionsaufklärung der dabei erhaltenen Bruchstücke [*8*], bei anderen Polyvinylverbindungen durch Reaktion an den an der Hauptvalenzkette des Makromoleküls sitzenden Substituenten bewiesen [*9*].

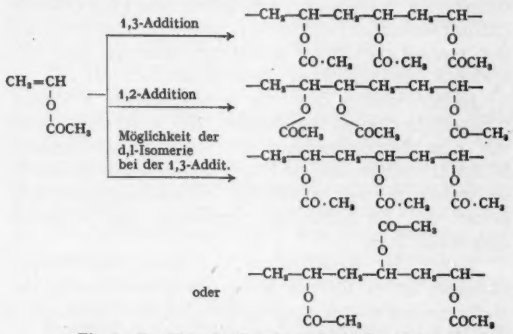
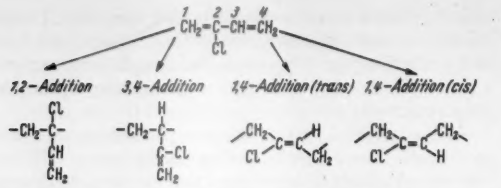


Fig. 8. Zur Konstitution des Polyvinylacetates.

Polyvinylacetat besitzt in der Kette des Makromoleküls die Struktur eines 1,3-Glykols. Um mögliche Anteile einer 1,2-Addition nachzuweisen, wurde Polyvinylalkohol, das Verseifungsprodukt des Polyvinylacetates, mit Überjodsäure, die 1,2-Glykole spaltet, oxydiert. Hiernach beträgt der Anteil an 1,2-Produkt höchstens 2% [*10*].

Monomere, die an einem Kohlenstoffatom zwei verschiedene Substituenten tragen (z. B. Vinylacetat, Acrylester) können sich an eine wachsende Kette in zwei stereoisomeren Formen anlagern, da es in bezug auf die Ebene der Kohlenstoffkette zwei nicht gleichartige Stellungen der Substituenten gibt. Diese Isomerie wird als d,l-Isomerie bezeichnet und ist in Fig. 8 für das Polyvinylacetat in den unteren beiden Formeln dargestellt. Der Nachweis dieser Isomerie dürfte schwierig sein. Diese Isomerie erzeugt eine Unsymmetrie in der Kette des Makromoleküls, die auch praktisch von Bedeutung sein könnte. Das Polyvinylchlorid hat auf Grund dieser Unsymmetrie einen wesentlich niedrigeren Erweichungspunkt als das Polyvinylidenchlorid, das, da es an einem Kohlenstoffatom zwei Chloratome trägt, diese Isomerie nicht zeigen kann.

Bei Divinylverbindungen steigt die Zahl der Verknüpfungsmöglichkeiten der Monomeren in der Kette. Für Chloropren ergeben sich, wenn eine Doppelbindung des Moleküls reagiert, vier Verknüpfungsmöglichkeiten der Grundeinheit in der Kette. Es sind dieses die 1,2- und 3,4-addition und cis- oder trans-1,4-addition. Durch Ultrarotanalyse hat man den



Anteil an:		Polymerisiert bei:		
		−40 °C	+10 °C	+100 °C
1,2-Addition	in %	0,9	1,1	2,4
3,4-Addition	in %	0,3	1,0	2,4
1,4-Addition trans	in %	94	84	71
1,4-Addition cis	in %	5	9	13

Fig. 9. Zur Konstitution des Polychloroprens.

Anteil der einzelnen Bindungsarten im Polychloropren bestimmt. In der Tabelle (Fig. 9) sind für drei verschiedene Polymerisate, die bei −40°, +10° und 100° hergestellt wurden, die jeweiligen Anteile dieser Bindungsarten in Prozenten angegeben, und man erkennt, daß mit sinkender Polymerisationstemperatur der Anteil der trans-1,4-Bindung zunimmt, während die drei anderen Bindungsarten etwas abnehmen [*11*].

Bisher wurden nur die verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten betrachtet, die auftreten, wenn nur eine Doppelbindung des Chloroprens reagiert. Reagiert auch die zweite Doppelbindung des Moleküls, so treten weitere vielfältige Verknüpfungsmöglichkeiten auf. Es bilden sich verzweigte und vernetzte Makromoleküle.

Außer der Konstitution der Kette des Makromoleküls ist es für die Konstitutionsaufklärung der Makromoleküle aber noch notwendig, die Endgruppen der Makromoleküle anzugeben. Dies ist wichtig, da die Endgruppen das chemische Verhalten der makromolekularen Stoffe wesentlich beeinflussen. Der exakte Nachweis der Endgruppen ist besonders bei hochmolekularen Stoffen häufig nur schwierig durchzuführen.

Bei makromolekularen Stoffen, die durch Polykondensation oder Polyaddition entstehen, lassen sich, wie Fig. 2 und 3 zeigen, Aussagen über die Endgruppen aus der Konstitution der Ausgangsstoffe machen. Wird beispielsweise eine langkettige w-Aminokarbonsäure kondensiert, so werden Makromoleküle erhalten, die an den Enden wie das Ausgangsmolekül eine Amino- und eine Carboxylgruppe tragen. Polyester enthalten Carboxyl- oder Hydroxylendgruppen; diese Endgruppen lassen sich bestimmen, und aus dem Gehalt an Endgruppen kann das Molekulargewicht berechnet werden.

Bei der Polymerisation nach dem Radikalkettenmechanismus hat sich gezeigt, daß die zur Auslösung der Reaktion notwendigen Radikale in das Makromolekül als Endgruppe eingebaut werden. Dieser Einbau der Radikale ist dadurch sicher nachgewiesen, daß die für die Polymerisationsauslösung benutzten Peroxyde durch Einbau leicht nachweisbarer Atome wie Brom oder von radioaktiven Isotopen markiert und im endgültigen Makromolekül nachgewiesen wurden.

Es ist ferner wichtig, darauf hinzuweisen, daß in makromolekularen Stoffen häufig Fremdgruppen auftreten. Das Auftreten dieser Fremdgruppen läßt sich verstehen, wenn wir eine Reaktion an niedermolekularen Stoffen betrachten. Reagieren niedermolekulare Stoffe miteinander, so finden, bedingt durch Verunreinigungen der Ausgangsstoffe oder durch Ausweichreaktion, neben der gewünschten Hauptreaktion in vielen Fällen Nebenreaktionen statt. Die hierdurch entstehenden unerwünschten Nebenprodukte lassen sich in der niedermolekularen Chemie in den meisten Fällen leicht von den Hauptprodukten abtrennen. Anders ist es bei Polyreaktionen. Wenn hier Nebenreaktionen stattfinden, so werden die entstandenen Reaktionsprodukte in das Makromolekül eingebaut, und eine Abtrennung wie bei niedermolekularen Stoffen ist nicht möglich. Hierdurch wird der regelmäßige Bau der Kette des Makromoleküls durch eine Fremdgruppe unterbrochen.

Als Beispiel sei hingewiesen auf die Estergruppe in der Hauptvalenzkette des Polyvinylacetates, die durch eine Übertragungsreaktion entsteht [*12*], und auf die durch leichtere Spaltbarkeit in der Cellulose nachgewiesenen Fremdgruppen (s. Referat SIGNER). Diese Fremdgruppen im Makromolekül bestimmen, ebenso wie die Endgruppen, das chemische Verhalten der Makromoleküle.

Der Aufbau von hochmolekularen Stoffen durch Polymerisation von Monovinylverbindungen sollte zu linearen Makromolekülen führen. Dieses wurde auch anfangs angenommen. Die weitere Untersuchung hat jedoch gezeigt, daß die erhaltenen Makromoleküle komplizierter gebaut sind: Sie sind nicht linear, sondern verzweigt. Während man früher diese Verzweigung der Makromoleküle als Ausnahme betrachtete, nimmt man heutzutage weitgehende Verzweigung der Makromoleküle an. Synthetische lineare Makromoleküle sind Ausnahmen. Die Existenz linearer Makromoleküle muß in jedem einzelnen Falle, wie es beispielsweise für die linearen Polyester geschehen ist [*13*], nachgewiesen werden.

Eine einfache, praktisch brauchbare Methode, um den Verzweigungsgrad und die Verzweigungsart anzugeben, gibt es nicht. Aussagen hierüber können auf Grund der Bestimmung der Endgruppen der Verzweigungsgruppen, durch chemische oder spektroskopische Messungen, durch Lichtzerstreuung, also durch Bestimmung der Molekülabmessung, die sich mit der Verzweigung ändert, und durch Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Molekulargewichte gemacht werden.

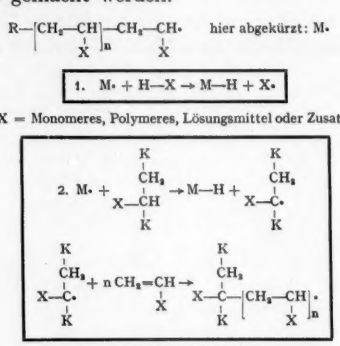


Fig. 10. Übertragungsreaktion.

Die Verzweigung bei der Polymerisation von Monovinylverbindungen wird durch die Übertragungs-

reaktion erklärt. In Fig. 10 ist unter 1. das allgemeine Schema einer Übertragungsreaktion dargestellt. Unter 2. ist die Übertragungsreaktion einer wachsenden Kette (=M·) mit einem fertigen Makromolekül ($K—CH_2—\underset{\underset{X}{|}}{CH}—K$) dargestellt, durch die der radikalische Zustand auf das fertige Makromolekül übertragen wird. Hierdurch wird dieses Molekül befähigt, monomere Moleküle anzulagern, es entsteht ein verzweigtes Molekül. Wenn bei dieser Übertragungsreaktion mit einem fertigen Makromolekül ein Monomeres anderer Konstitution als dasjenige, aus dem das Makromolekül aufgebaut ist, verwendet wird, so kann man Makromoleküle erhalten, bei denen die Seitenäste des verzweigten Makromoleküls aus anderen Grundeinheiten als die der Hauptkette aufgebaut sind.

Diese Pfropfpolymeren haben interessante Eigenschaften. So gelingt es, Makromoleküle, die zugleich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln löslich sind, dadurch herzustellen, daß beispielsweise an eine hydrophobe Grundkette hydrophile Seitenketten anpolymerisiert werden. Die Weiterentwicklung dieser Propf- und auch der Blockpolymeren läßt vor allem in technischer Hinsicht interessante Produkte erwarten.

Aktivierung $R\cdot + CH_2{=}CH_2 \rightarrow R—CH_2—CH_2\cdot$

Wachstum $R—CH_2—CH_2\cdot + n\,CH_2{=}CH_2 \rightarrow R—[CH_2—CH_2]_n—CH_2—CH_2\cdot$

Abbruch durch Übertragung

$$R—[CH_2—CH_2]_n—CH_2—CH_2\cdot + H—L \rightarrow R—[CH_2—CH_2]_n—CH_2—CH_3 + L\cdot$$

$$R—CH_2—CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2}—CH_2—CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2}—CH_2—CH_3$$

Fig. 11. Polymerisation des Äthylens.

Ein gutes Beispiel für die Bedeutung der Übertragungsreaktion ist die Polymerisation des Äthylens nach dem Radikalkettenmechanismus. Erwartungsgemäß sollte diese Polymerisation nach dem Schema, das in Fig. 11 dargestellt ist, erfolgen und zu linearen Makromolekülen führen. Durch Ultrarotanalyse wurde nachgewiesen, daß Polyäthylen wesentlich mehr Methylgruppen enthält, als in einer linearen Kette als Endgruppen vorhanden sein sollten. Dieses kann durch Verzweigung bedingt sein (untere Formel in Fig. 11). Weitere Befunde, die durch erweiterte Ultrarotmessung, Vergleich der aus Viskositätsmessung und Lichtzerstreuung gewonnenen Molekulargewichte und der Schmelzviskosität erhalten wurden, lassen sich nur erklären, wenn man sogar zwei verschiedene Arten der Verzweigung annimmt, eine Kurzketten- und Langkettenverzweigung [*14*]. In Fig. 12 sind diese beiden Arten der Verzweigung formelmäßig dargestellt.

Langkettenverzweigung

$$R—CH_2—CH_2\cdot + \underset{\underset{K}{|}}{CH_2}—\underset{\underset{K}{|}}{CH_2} \rightarrow R—CH_2—CH_2 + \underset{\underset{K}{|}}{CH\cdot}—\underset{\underset{K}{|}}{CH_2}$$

$$\underset{\underset{K}{|}}{CH\cdot}—\underset{\underset{K}{|}}{CH_2} + n\,CH_2{=}CH_2 \rightarrow \underset{\underset{K}{|}}{CH}—\underset{\underset{K}{|}}{CH_2}—[CH_2—CH_2]_n\cdot$$

K = Kette

Kurzkettenverzweigung

$$R—CH_2—CH_2—CH_2 \quad R—CH_2—\dot{C}H—CH_2$$

$$\dot{C}H_2 \quad CH_2 \rightarrow \quad CH_2 \quad CH_2$$

$$CH_3 \qquad CH_3$$

$$R—CH_2—\underset{\underset{C_4H_9}{|}}{CH\cdot} + n\,CH_2{=}CH_2 \rightarrow R—CH_2—\underset{\underset{C_4H_9}{|}}{CH}—[CH_2—CH_2]_n\cdot$$

Fig. 12. Verzweigung des Polyäthylens.

Die Langkettenverzweigung entsteht durch die übliche Übertragungsreaktion mit einem Makromolekül. Die Kurzkettenverzweigung tritt durch eine innermolekulare Übertragungsreaktion ein. Aus sterischen Gründen tritt diese Verzweigung besonders dann ein, wenn als Zwischenzustand ein fünf- oder sechsgliedriger Ring durchlaufen wird. Hierdurch entstehen kurze Seitenketten von 4 oder 5 Kohlenstoffatomen.

Um ein Polyäthylen zu beschreiben, sind mindestens drei Angaben notwendig: Mittleres Molekulargewicht (Verteilungsfunktion), Grad der Kurzkettenverzweigung und der Grad der Langkettenverzweigung. Wegen dieser drei unabhängigen Parameter können in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen Polyäthylene verschiedener Eigenschaften hergestellt werden. Die im Polyäthylen angenommenen zwei Arten der Verzweigung treten wahrscheinlich auch bei anderen Polymerisaten auf.

Die Verzweigung spielt nicht nur bei synthetischen Makromolekülen, sondern auch bei Naturstoffen, beispielsweise der Stärke und dem Glykogen, eine Rolle (s. Referat SIGNER, S. 265). Die Kenntnis des Verzweigungsgrades und der Verzweigungsart ist wichtig, da durch sie die technologischen Eigenschaften wesentlich beeinflußt werden. So bestimmt die Verzweigung das Kristallisationsverhalten, von dem wichtige Gebrauchseigenschaften wie Erweichungspunkt, Löslichkeit, Festigkeit und insbesondere auch die Eignung als Textilrohstoff abhängen.

Reaktionsablauf und die Eigenschaften der makromolekularen Reaktionsprodukte werden völlig verändert, wenn die Ausgangsprodukte der Polyreaktionen polyfunktionell sind, also mehr als zwei reaktive Gruppen enthalten. Hierdurch werden durch Vernetzung dreidimensionale Riesenmoleküle erhalten. Es entsteht ein räumliches Netzpolymeres. Hingewiesen sei auf die in Fig. 1 dargestellte Bildung von vernetzten Makromolekülen.

Die Polymerisation von Monovinylverbindungen führt zu linearen oder verzweigten Makromolekülen. Der Einbau von Divinylbenzol in Styrol ergibt vernetzte dreidimensionale Makromoleküle. In Fig. 13 ist der Ausschnitt eines solchen vernetzten Makromoleküls dargestellt. Die Benzolkerne des Divinylbenzols, die zwei hochmolekulare Ketten vernetzen, sind schraffiert. Kleinste Zusätze genügen, um Vernetzung zu bewirken. Schon durch Zusatz von 0,01%

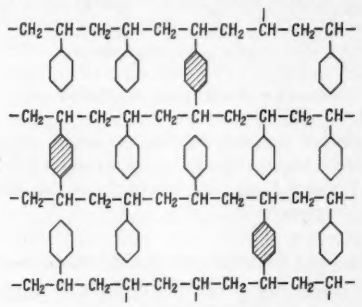


Fig. 13. Vernetztes Polystyrol.

Divinylbenzol erhält man statt des löslichen ein nur noch quellbares Polystyrol.

Vernetzte Makromoleküle können nicht nur bei Polyreaktionen direkt entstehen, indem drei- und mehrfunktionelle Ausgangsstoffe benutzt werden, sondern können auch dadurch entstehen, daß lineare Makromoleküle durch eine zusätzliche Reaktion verknüpft werden. Beispiele hierfür sind die Mischpolymerisation zwischen linearen, ungesättigten Polyestern und Styrol oder die Reaktion zwischen gesättigten Polyestern, die freie Hydroxylgruppen enthalten, und Diisocyanaten oder die Vulkanisation des Kautschuks.

Die durch Vernetzung erhaltenen Stoffe zeigen völlig andere Eigenschaften als Stoffe, die aus linearen Makromolekülen aufgebaut sind. Während diese löslich sind und in der Wärme in einen plastischen Zustand übergehen, sind die vernetzten Makromoleküle unlöslich und unschmelzbar. Die Vernetzung bedeutet einen Übergang aus dem löslichen, schmelzbaren, in den unlöslichen, unschmelzbaren Zustand.

Beispiele für die technische Bedeutung der Vernetzungsreaktion sind die härtenden Kunststoffe, zu denen die Phenol- und Harnstoffharze gehören, die Vulkanisation des Kautschuks, bei der die linearen Makromoleküle durch Schwefelbrücken vernetzt werden, und die trocknenden Öle, bei denen, ausgelöst durch den Luftsauerstoff, eine Verknüpfung der Glyceridmoleküle erfolgt.

Die Strukturaufklärung des durch Vernetzung entstehenden hochmolekularen Festkörpers, der aus dreidimensional vernetzten Makromolekülen besteht, ist nach chemischen Methoden wegen der Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit praktisch unmöglich. Gewisse Schlüsse über die Struktur können aus der Synthese dieser Stoffe abgeleitet werden. Die Untersuchung der Reaktion zwischen Phenol und Formaldehyd hat gezeigt, daß sich vornehmlich über Methylolverbindungen Methylen- oder Methylenätherbrücken bilden, die auch im vernetzten Phenolharz angenommen werden.

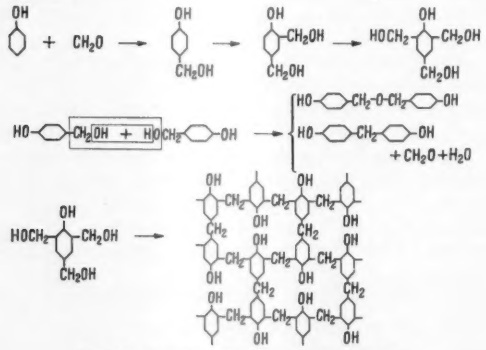


Fig. 14. Zur Konstitution des Phenolharzes.

Die untere Formel in Fig. 14 stellt einen Ausschnitt aus einem vernetzten Makromolekül dar, in der die Verknüpfung ausschließlich durch Methylenbrücken dargestellt ist.

3. *Struktur und Eigenschaften makromolekularer Stoffe.*

Die Eigenschaften der synthetischen makromolekularen Stoffe sind durch ihren makromolekularen Aufbau begründet. Sie hängen von der Größe und dem Bau der Makromoleküle, also vom Molekulargewicht, der Kettenlängenverteilungsfunktion, von der chemischen Natur der Grundeinheit und der speziellen Konstitution der Makromoleküle ab. So beeinflußt das Molekulargewicht die verschiedensten Eigenschaften wie Viskosität, Löslichkeit und mechanische Eigenschaften.

In Fig. 15 ist der Einfluß des Molekulargewichts auf die Zerreißfestigkeit angegeben. Die Zerreißfestigkeit nimmt mit dem Molekulargewicht bis zu einem Grenzwert zu und ist in bezug auf ihre Größe abhängig von der Konstitution.

Die Einfriertemperatur der synthetischen makromolekularen Stoffe hängt von der inneren Beweglichkeit der Makromoleküle ab. Diese läßt sich durch Einbau von Gruppen mit Dipolcharakter oder von Gruppen mit großer Raumerfüllung verändern. Der Einbau von polaren oder raumerfüllenden Gruppen führt zu einer höheren Steifigkeit der Kette, die sich in einer höheren Einfriertemperatur zu erkennen gibt (Fig. 16).

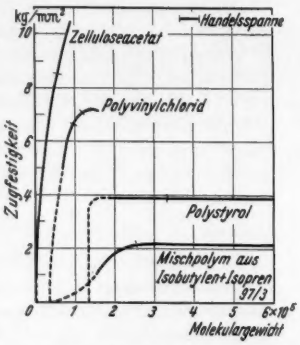


Fig. 15. Abhängigkeit der Zugfestigkeit vom Molekulargewicht.

Die Größe und der Bau des einzelnen Makromoleküls ist aber nicht allein maßgebend für die Eigenschaften eines makromolekularen Stoffes. Hingewiesen werden muß auch auf die Gestalt des Makromoleküls und auf die Bedeutung der zwischenmolekularen Kräfte (s. Referat KRATKY, S. 237).

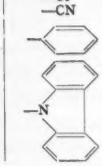
	Verbindung $CH_2=CH-X$	Dipolmoment	Einfriertemperatur °C
Einfluß des Dipolmomentes	X = —H	0	etwa — 70
	—OCH_3	etwa 1,2	etwa — 20
	—$COOCH_3$	etwa 1,8	etwa + 5
	—Cl	etwa 2,0	etwa + 70
	—CN	etwa 3,3	etwa +150
Einfluß von raumfüllenden Gruppen			etwa +92
	—N		etwa +150

Fig. 16. Konstitution und Einfriertemperatur.

Diese Kräfte bestimmen die Zusammenlagerung der Makromoleküle zu größeren Einheiten, zu übermolekularen Ordnungszuständen. Makromoleküle können in verschiedener Weise geordnet oder ungeordnet sein, sie können kristallisierte und amorphe Bereiche enthalten. Diese molekularen Ordnungszustände — die letzten Endes auch wieder mit der chemischen Konstitution der Makromoleküle zusammenhängen — bestimmen vor allem, ob ein Stoff, der aus linearen Makromolekülen aufgebaut ist, ein Faserstoff, ein thermoplastischer Kunststoff oder ein Kunstkautschuk mit hochelastischen Eigenschaften ist. Während in der niedermolekularen Chemie die Eigenschaften eines Stoffes ausschließlich durch seine Konstitution bedingt

sind, hängen die Eigenschaften eines makromolekularen Stoffes von mehreren Faktoren ab.

Vier Größen: Das Molekulargewicht, der Bau, die Gestalt und die übermolekularen Ordnungszustände bestimmen die Eigenschaften eines makromolekularen Stoffes.

Weitere Untersuchungen durch chemische und physikalische Methoden sind notwendig, um unsere Kenntnisse über synthetische Makromoleküle zu erweitern. Hierdurch werden einerseits die technischen Möglichkeiten zur Synthese von makromolekularen Stoffen mit bestimmten Eigenschaften verbessert, andererseits aber auch das Verständnis der natürlichen Makromoleküle und der mit ihnen zusammenhängenden biologischen Vorgänge gefördert.

Ein Referat über die Chemie der makromolekularen Stoffe wäre ohne einen Hinweis auf die technische Bedeutung dieser Stoffklasse unvollständig. Die Welterzeugung der Kunststoffe hat in den letzten zwei Jahrzehnten stark zugenommen, wie die folgenden Zahlen zeigen:

1933	110000 t	1945	500000 t,
1950	1000000 t	1954	über 2 Millionen t.

In den letzten 5 Jahren ist eine Verdoppelung eingetreten. In den nächsten 20 Jahren rechnet man mit einer Vervielfachung dieser Mengen auf 10 bis 15 Millionen t. Diese Zahl umfaßt das Gesamtgebiet der synthetischen makromolekularen Stoffe; die eigentlichen Kunststoffe, den Kunstkautschuk und die vollsynthetischen Fasern [15].

Diese Steigerung ist nur zu verstehen, wenn man bedenkt, daß die synthetischen makromolekularen Stoffe nicht mehr wie in früheren Jahren hauptsächlich auf dem Gebiet der Artikel des täglichen Lebens angewendet werden, sondern als neue Werkstoffe sich große Verwendungsgebiete erschlossen haben. Genannt seien die Verwendung als Textilrohstoffe, als Verpackungsmaterial und vor allem als Werkstoff für ingenieurmäßige Verwendungszwecke (Bauteile für Maschinen, Teile des Bausektors, Rohre).

Aus dieser für die Zukunft vorauszusehenden Steigerung ergeben sich wichtige Aufgaben, vor allem die notwendigen Ausgangsstoffe in genügenden Mengen und zu einem tragbaren Preis aus verfügbaren Rohstoffen herzustellen. Als Rohstoffquellen kommen Kohle, Erdöl und Erdgas und Kohlenhydrate in Frage. So wird die Chemie der makromolekularen Stoffe die Entwicklung der technischen organischen Chemie in den nächsten Jahren entscheidend mitbeeinflussen.

Literatur.

[1] KIENLE, R. H.: Ind. Engng. Chem. **22**, 590 (1930). — CAROTHERS, W. H.: Chem. Reviews **8**, 353 (1930). — [2] REPPE, W.: Kunststoffe **40**, 1 (1950). — Chem. Industrie **3**, 598 (1951). — [3] BAYER, O.: Angew. Chem. **59**, 257 (1947). — [4] KERN, W.: Chemiker-Ztg. **76**, 667 (1952). — HAMANN, K.: Angew. Chem. **63**, 231 (1951). — [5] HABER, F., u. R. WILLSTÄTTER: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2844 (1931). — KERN, W.: Die Redoxkatalyse der Polymerisation, S. 192. S. BUCH: K. ZIEGLER, Präparative organische Chemie. III. — [6] MARK, H.: I. Angew. Chem. **61**, 313 (1949); II. Angew. Chem. **63**, 341 (1951). — [7] REPPE, W.: Angew. Chem. **65**, 577 (1953). — [8] STAUDINGER, H., u. A. STEINHÖFER: Liebigs Ann. Chem. **517**, 35 (1935). — [9] MARVEL, C. S.: J. Amer. Chem. **62**, 45 (1940) und frühere Arbeiten. — [10] MCLAREN, and R. J. DAVIS: J. Amer. Chem. **68**, 1134 (1946). — [11] MAYNARD, J. T., and W. E. MOCHEL: J. Pol. Sci. **13**, 251 (1954). — [12] WHEELER, O. L. u. Mitarb.: J. Pol. Sci. **8**, 409 (1952). — [13] BATZER, H.: Angew. Chem. **66**, 513 (1954). — [14] ROEDEL, M. J.: J. Amer. Chem. **75**, 6110 (1953) und folgende Arbeiten. — [15] KOLLEK, L.: Chem. Industrie **1953**, H. 10.

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke der Technischen Hochschule, Stuttgart.

Eingegangen am 14. Januar 1955.

Zur physikalischen Chemie der makromolekularen Stoffe.

(Größe und Gestalt der Makromoleküle in Lösung nach optischen Methoden*).

Von O. KRATKY, Graz.

Einleitung.

In den zwanziger Jahren wurde durch die bahnbrechenden Untersuchungen von STAUDINGER [1] und FREUDENBERG das Gebiet jener makromolekularen Stoffe, die wir heute als fadenförmig bezeichnen, der chemischen Forschung erschlossen. Etwa gleichzeitig sind vor allem von THE SVEDBERG [2] die ersten grundlegenden physikalischen Erkenntnisse über Größe und Gestalt von korpuskularen Makromolekülen, nämlich den löslichen Eiweißstoffen, erhalten worden, und im selben Zeitraum wandte sich das erwachte Interesse der physikalischen und physikalisch-chemischen Forschung auch den Problemen der Fadenmoleküle zu (H. MARK, K. H. MEYER [3] u. a.).

Für die physikalische Erforschung beider Molekültypen, der korpuskularen und der fadenförmigen, hat sich die Untersuchung im Zustand der verdünnten Lösung als grundlegend und besonders fruchtbar erwiesen [4]. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes konnten im Laufe der Jahre einige Verfahren ausgearbeitet werden, die hypothesenfrei und genügend exakt arbeiten. Als viel schwierigeres Problem erwies sich aber die Ermittlung der *Gestalt*, und dieses steht auch heute noch im Brennpunkt einer sehr intensiv betriebenen Forschung. Von den hier zuständigen experimentellen Methoden soll in diesem kurzen Bericht die *Streuung von Licht und besonders von Röntgenstrahlen* stark in den Vordergrund gestellt werden, da diese Verfahren zufolge ihrer guten theoretischen Fundierung ausgezeichnete Erfolgsaussichten bieten.

Es liegt im Wesen aller physikalischen Meßmethoden, daß sie im allgemeinen nur wenige experimentelle Daten liefern, die für eine Umdeutung in die Größe (Masse) und Gestalt des Moleküls auf Grund gesicherter Beziehungen in Betracht kommen. Diese Situation zwingt uns dazu, der Auswertung stets *idealisierte Gestaltstypen* zugrunde zu legen, an denen wenige Maßzahlen zunächst offen sind und die wir nun aus den experimentellen Meßgrößen zu errechnen versuchen. Hat man z. B. für ein Eiweißmolekül die Gestalt eines Rotationsellipsoides angenommen, so lassen sich aus

*) Nach einem auf der 98. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Freiburg i. B. am 13. September 1954 gehaltenen Vortrag.

geeigneten Messungen die beiden unbekannten Achsenlängen errechnen. Das so festgelegte Rotationsellipsoid ist dann, exakt genommen, nicht die wirkliche Gestalt des Eiweißmoleküls, es ist vielmehr ein *Ersatzkörper*, allerdings ein so gewählter, daß er die gleichen Meßgrößen liefern würde wie das Molekül selbst. Er ist also hinsichtlich der betreffenden Messung mit dem wirklichen Teilchen *äquivalent*.

Mit dieser Bemerkung soll nicht der Eindruck erzeugt werden, daß es sich bei den Ergebnissen der Physiker nur um Bilder handelt, die weit von der Wirklichkeit entfernt sein können. Tatsächlich sind die verwendeten Modellvorstellungen das Ergebnis einer Forscherarbeit auf vielen unabhängigen Wegen, die sich gegenseitig stützen und ergänzen, und wir dürfen schon sicher sein, mit der Ermittlung der Maßzahlen ein der Wahrheit doch recht nahe kommendes Modell beschrieben zu haben.

Welches nun die verwendeten Gestaltstypen sind und wie deren Meßgrößen ermittelt werden, soll für die beiden wichtigsten und bestuntersuchten Arten von Makromolekülen, die korpuskularen und die fadenförmigen, getrennt besprochen werden.

A. Die korpuskularen Makromoleküle.

I. Die Idealmodelle.

Es sind die einfachsten geometrischen Körper, die hier bisher als Idealmodelle dienten: Kugel, gestrecktes und abgeplattetes Rotationsellipsoid, Zylinder, quadratisches Prisma und in bestimmten Fällen die geradlinige Kugelreihe. Das dreiachsige Ellipsoid, das Parallelepiped mit drei verschiedenen Achsen und der elliptische Zylinder stehen durchaus an der Grenze dessen, was man bei äußerster experimenteller und theoretischer Anstrengung heute gerade noch verwerten kann. Eine noch weitergehende Differenzierung der Idealmodelle hätte derzeit keine praktische Bedeutung.

II. Untersuchung durch Streuung von Licht- und Röntgenstrahlen.

Wenn wir nun die Streuung einer elektromagnetischen Welle (Licht- oder Röntgenstrahlen) betrachten, so ist es sehr zweckmäßig, drei charakteristische Fälle hinsichtlich des Größenverhältnisses von Wellenlänge und Teilchen zu unterscheiden und getrennt zu diskutieren.

1. Die Wellenlänge ist sehr viel größer als die größte Teilchendimension [4], [5].

Dieser Fall ist z. B. gegeben, wenn wir die Lösung eines korpuskularen Eiweißmoleküls von, sagen wir, 30 bis 100 Å Durchmesser mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von z. B. $\lambda \approx 6000$ Å bestrahlen. Den Streuvorgang an einer einzelnen Partikel können wir stets so auffassen, daß sämtliche schwingungsfähigen Elektronen im Rhythmus der einfallenden Welle mitschwingen und ihrerseits Sekundärwellen nach allen Richtungen aussenden. Die in eine bestimmte Richtung abgebeugten Sekundärwellen werden sich fast phasengleich überlagern, da sie wegen der im Vergleich mit der Wellenlänge verschwindend kleinen Teilchengröße praktisch mit gleicher Phase vom selben Punkt ausgehen. In diesem Fall addieren sich aber die von den einzelnen Elektronen ausgehenden Amplituden, so daß — vom Polarisationsfaktor abgesehen — eine Gesamtamplitude a zustandekommt, welche für eine bestimmte chemische Zusammensetzung einfach proportional der Masse bzw. dem Molekulargewicht des Teilchens ist: $a \sim M$. Die Intensität (Energie) i einer Welle ist bekanntlich dem Quadrat der Amplitude proportional, so daß wir sofort schreiben können:

$$i \sim a^2 \sim M^2. \tag{1}$$

Befinden sich nun in einem herausgegriffenen Volumen n Teilchen, die gemäß der Annahme einer verdünnten Lösung große und unregelmäßige Abstände voneinander haben, so werden die einzelnen Teilchen wie von einander unabhängige Lichtquellen wirken, in welchem Falle sich die Intensitäten addieren[1]) (während sich bei phasengleicher Überlagerung die Amplituden addiert haben). Für die abgebeugte Gesamtenergie I gilt daher:

$$I = n\,i \sim n M^2. \tag{2}$$

Bedenken wir, daß $n \cdot M$ das Gesamtgewicht G der Teilchen bedeutet, so können wir auch schreiben:

$$I \sim G \cdot M; \tag{3a}$$

oder beim Vergleich von Substanzen gleicher Bruttozusammensetzung:

$$I_1 : I_2 = G_1 \cdot M_1 : G_2 \cdot M_2. \tag{3b}$$

Die in irgendeiner Richtung abgebeugte Intensität ist also bei gleicher Substanzmenge, d. h. bei gleicher Gewichtskonzentration proportional dem Molekulargewicht. Damit haben wir erkannt, daß die Messung der Intensität des Streulichtes als *Molekulargewichtsbestimmungsmethode* zu werten ist.

Wir haben bisher nur von der Streuung der Moleküle von kolloider Größenordnung gesprochen und das Lösungsmittel ganz außer acht gelassen. Nun ist im Sinne der obigen Überlegungen dessen Streuung wegen des kleinen Molekulargewichtes sehr gering; außerdem kann sein Einfluß jederzeit durch eine Blindmessung erfaßt und in Rechnung gestellt werden.

An korpuskularen Molekülen sind die ersten exakten Relativmessungen des Molekulargewichtes in skizzierter Art von Putzeys und Brosteaux [6] durchgeführt worden. Diese Autoren benützten als Bezugssubstanz das Protein Amandin, bei welchem sie nach Ultrazentrifugenmessungen ein Molekulargewicht von 330000 annahmen. Durch Vergleich seines Streuvermögens mit dem anderer Proteine konnte deren Molekulargewicht nach (3b) ermittelt werden. Tabelle 1 gibt eine Übersicht einiger nach diesem Ver-

[1]) Die Addition von Wellen mit nur durch den Zufall gegebenen Phasenbeziehungen läßt sich nach dem sog. Zeigerdiagramm behandeln. Man ersetzt die Einzelwellen durch Vektoren, deren Längen gleich den Einzelamplituden sind, und fügt diese unter Winkeln aneinander, die der Phasendifferenz entsprechen. Der resultierende Vektor gibt durch seine Größe die Amplitude und durch seine Richtung die Phase der resultierenden Welle an. Sind nun n Vektoren der Länge a gemäß zufälligen Phasenbeziehungen, also unter zufälligen Winkeln aneinanderzufügen, so erhält man einen irrflugartigen Linienzug. Es ist nach dem im Abschnitt B Ausgeführten ohne weiteres klar, daß dann die mittlere Länge des Gesamtvektors A, genauer die Wurzel aus dessen mittlerem Quadrat $\sqrt{\overline{A^2}}$, gegeben ist durch:

$$\sqrt{\overline{A^2}} = a\sqrt{n}.$$

(Wenn jemand also 100 Schritte ausführt, deren Einzelrichtungen vollkommen durch den Zufall bestimmt sind, so entfernt er sich im Mittel nur $\sqrt{100} = 10$ Schritte vom Ausgangspunkt). Durch Quadrieren folgt: $\overline{A^2} = n a^2$ und, da die Intensität dem Quadrat der Amplitude gleichkommt: $I = n i$, was wir beweisen wollten.

Tabelle 1.
Molekulargewicht (in Tausendern) von Proteinen, bestimmt mit der Lichtstreuungsmethode. Messungen bei zwei Wellenlängen. Zusammengestellt von J. T. EDSALL und W. B. DANDLIKER[1]).

Protein	5780 Å	5461 Å	Autoren
Ovalbumin	38,2	37,6	[2])
Pferde-Serum-Albumin	76,5	72,2	[2])
Rinder-Serum-Albumin	77,7	76,6	[2])
Schweine-Serum-Albumin	72,1	71,9	[2])
Hämocyanin:			
Palinurus vulgaris	461	464	[2])
Homarus vulgaris (A)	630	617	[2])
Homarus vulgaris (B)	733	689	[2])
Sepia officinalis	3210	3150	[2])
Helix pomatia	6340	—	[2])
Excelsin	281	276	[3])
(Amandin)	(330)	(330)	[3])
Edestin	335	—	[2])
Prunus-Samen-Globulin:			
P. avium	286—316	—	[4])
P. cerasus	295	—	[4])
P. domestica	290	—	[4])
Hefe Enolase	—	66	[5])
Kaninchen-Serum-Antikörper („anti-p-azophenylarsonic")	—	158	[6])
Ovalbumin	—	45,7	[7])
β-Lactoglobulin	—	35,7	[7])
Lysozym	—	14,8	[7])
Rinder-Serum-Albumin	—	77	[8])
Tabak-Mosaik-Virus	—	40000	[9])
Bushy-Stunt-Virus	—	9000	[10])
Influenza-Virus	—	322000	[10])

Literaturhinweise zu Tabelle 1. [1]) EDSALL, J. T., u. W. B. DANDLIKER: Fortschr. chem. Forsch. **2**, 15 (1951). — [2]) PUTZEYS, P., u. J. BROSTEAUX: Meded. Konikl. Vlaam. Acad. Wetensch. Belg. Kl. Wetensch. **3**, 3 (1941). — [3]) BEECKMANS, M. L., u. R. LONTIE: Bull. Soc. Chim. Biol. **28**, 509 (1946). — [4]) PUTZEYS, P., u. M. L. BEECKMANS: Bull. Soc. Chim. Biol. **28**, 503 (1946). — [5]) BÜCHER, T.: Biochim. et Biophysica Acta **1**, 467 (1947). — [6]) CAMPBELL, D. H., R. H. BLAKER u. A. B. PARDEE: J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2496 (1948). — [7]) HALWER, M., NUTTING u. B. A. BRICE: In EDSALL, J. T., u. W. B. DANDLIKER, Fortschr. chem. Forsch. **2**, 15 (1951). — [8]) EDSALL, J. T., H. EDELHOCH, R. LONTIE u. P. S. MORRISON: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4641 (1950). — [9]) OSTER, G., P. M. DOTY u. B. H. ZIMM: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1193 (1947). — [10]) OSTER, G.: Chem. Reviews **43**, 319 (1948).

fahren gewonnener Ergebnisse. Die Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten (Kombination von Sedimentations- und Diffusionskonstante, osmotischer Druck) ist ausgezeichnet, so daß die Lichtstreuung tatsächlich als sehr exaktes Verfahren zur Molekulargewichtsbestimmung gewertet werden darf.

Sind die Konzentrationen nicht extrem klein, so werden die Phasen der von den einzelnen Teilchen ausgehenden Wellen nicht mehr völlig unabhängig voneinander sein. Diese Einflüsse erfaßt die im Anschluß an RAYLEIGH und EINSTEIN von DEBYE [7] gegebene Schwankungstheorie der Lichtstreuung, welche die einfache, sehr ähnlich der Gleichung für den osmotischen Druck[1]) gebaute Beziehung liefert:

$$H\,c/\tau = 1/M + 2Bc\,. \tag{4a}$$

τ ist das Streuvermögen der Volumeinheit, c die Gewichtskonzentration und B der vom osmotischen Druck her bekannte zweite Virialkoeffizient, der von der Art der Wechselwirkung zwischen gelösten Teilchen und Lösungsmittel abhängt. Die Konstante H bedeutet:

$$H = \frac{32\pi^3}{3} \cdot \frac{n_0}{N_L \lambda^4} \left(\frac{n - n_0}{c}\right)^2. \tag{4b}$$

[1]) Der osmotische Druck π ist gegeben durch die Beziehung $\pi/c = (1/M)RT + Bc + \cdots$, woraus folgt $\lim_{c \to 0} \pi/c = (1/M)RT$. Die Ermittlung des Molekulargewichtes ist also dadurch möglich, daß man den reduzierten osmotischen Druck π/c gegen die Konzentration aufträgt und die erhaltene Kurve bis zum Schnitt mit der Ordinate extrapoliert.

n und n_0 sind die Brechungsexponenten von Lösung und Lösungsmittel, λ ist die Wellenlänge, die das Licht innerhalb der Lösung hat.

Die Beziehung (4a) zeigt, daß bei Molekulargewichtsbestimmungen aus Lichtstreuungsmessungen stets Konzentrationsreihen durchzuführen sind, die, ganz wie beim osmotischen Druck, eine Extrapolation

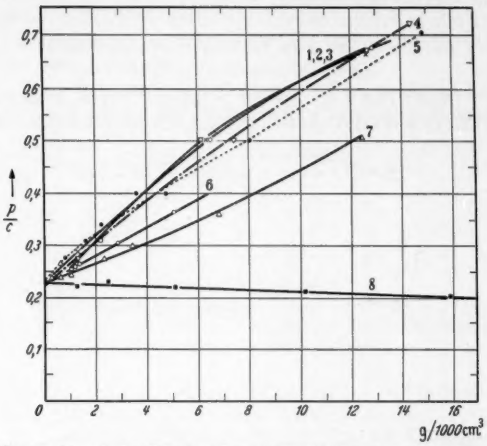


Fig. 1. Osmotische Drucke einer Nitrocellulose in verschiedenen Lösungsmitteln nach DOBRY [J. Chim. phys. **82**, 51 (1935)]. 1 Äthylbenzoat + 11% Äthanol; 2 Methylsalicylat + 20% Methanol; 3 Acetophenon + 3% Äthanol; 4 Cyclohexanon + 5,8% Äthanol; 5 Aceton; 6 Eisessig; 7 Methanol; 8 Nitrobenzol.

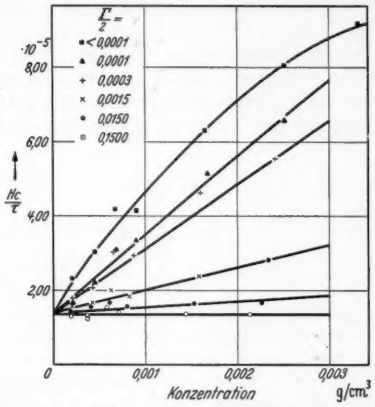


Fig. 2. Hc/τ in Abhängigkeit von der Konzentration für Rinderserumalbumin mit positiver Nettoladung +25 bei verschiedenen Natriumchloridkonzentrationen (Ionenstärken $\Gamma/2$ sind in der Figur angegeben).

auf die Konzentration null ermöglichen müssen, denn aus (4a) folgt

$$\lim_{c \to 0} H \cdot c/\tau = 1/M\,. \tag{4c}$$

Die Sicherheit der Bestimmung dieses Grenzwertes wird erhöht, wenn man die Streuung in verschiedenen Lösungsmitteln mißt, wo im allgemeinen unterschiedliche Werte der Wechselwirkungskonstanten B auftreten. Die Fig. 1 und 2 zeigen an Hand der klassischen osmotischen Messungen von DOBRY [8] und neuerer Lichtstreungsmessungen von EDSALL [9] und Mitarbeitern die große formale Analogie der beiden Verfahren und lassen unmittelbar erkennen, daß man den Ordinatenabschnitt für $c \to 0$ sicherer bestimmen kann,

wenn man sich dem Grenzwert, von verschiedenen Richtungen kommend, nähert.

Aus (4a) und (4b) entnehmen wir, daß auch eine *Absolutbestimmung* des Molekulargewichtes aus Messungen der Streuintensität möglich ist. Sie wurde in verschiedenen Fällen durchgeführt, hat aber noch nicht die gleiche praktische Bedeutung erlangt wie die Relativbestimmung.

2. *Die größte Teilchendimension nähert sich der Lichtwellenlänge* [4], [5].

Dieser Fall liegt bei der Streuung von sichtbarem Licht ($\lambda \approx 6000$ Å) an sehr großen Eiweißmolekülen vor

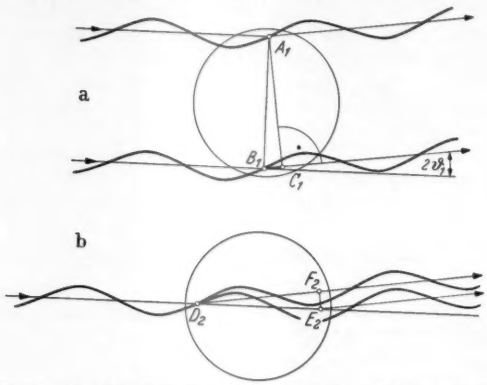


Fig. 3 a u. b. Die Gangunterschiede der an den Punktepaaren gestreuten Wellen sind klein im Vergleich mit der Wellenlänge.

(z. B. den stäbchenförmigen Teilchen von Tabakmosaikvirus mit etwa 2000 Å Länge). Viel häufiger finden wir ihn bei der Streuung von Licht an Fadenmolekülknäueln (Abschnitt B), doch sollen die wesentlichen Charakteristika des Streuvorganges schon hier besprochen werden.

Bei so großen Teilchen haben wir zu berücksichtigen, daß die von den einzelnen Volumelementen des Teilchens gestreuten Wellen nennenswerte Gangunterschiede besitzen. Sie überlagern sich also nicht mehr mit gleichen Phasen unter einfacher Addition der Amplituden, und es muß daher zu intramolekularen Interferenzerscheinungen kommen. Um das Wesentliche dieses Interferenzvorganges zu erkennen, betrachten wir an der in Fig. 3 dargestellten Kugel das Zusammenwirken der Wellen für zwei herausgegriffene Punktepaare. Wir sehen zunächst, daß bei einem sehr kleinen Ablenkungswinkel[1]) $2\vartheta_1$ für die beiden herausgegriffenen Punktepaare die Gangunterschiede B_1C_1 bzw. (D_2E_2 minus D_2F_2) noch sehr klein im Vergleich mit der Wellenlänge sind, so daß es zu einer *fast* phasengleichen Überlagerung der Wellen kommt und sich demgemäß die Amplituden noch annähernd addieren. Es gelten dann unverändert die Beziehungen (1), (2) und (3), so daß die Streuung unter sehr kleinen Winkeln wieder ein Maß für das Molekulargewicht darstellt. Gehen wir aber zu größeren Streuwinkeln über, z. B. zum Winkel $2\vartheta_2$ (Fig. 4), so erkennen wir, daß für die herausgegriffenen Punktepaare die Gangunterschiede B_2C_2 bzw. (D_2E_2 minus D_2F_2) schon von der Größenordnung der Wellenlänge sind, so daß die resultierende Amplitude nicht mehr durch Addition der beiden Einzelamplituden zustande kommt, sondern kleiner ist. Auch wenn wir nun die Überlagerung der von sämtlichen Volumelementen ausgehenden Streuwellen betrachten, bleibt das Ergebnis bestehen, daß mit zunehmendem Streuwinkel eine Schwächung im Vergleich mit der Streuung unter sehr kleinen Winkeln auftritt. Insgesamt wird man dann eine Winkelabhängigkeit der Streukurve vom Typus der Fig. 5, Kurve 1 erhalten.

Vergrößern wir bei festgehaltener Wellenlänge die Teilchendimension, so erkennen wir ohne weiteres, daß die gleichen Gangunterschiede nunmehr bei kleineren Streuwinkeln auftreten, d. h., der Abfall der Streukurve von ihrem Nullwerte wird jetzt rascher erfolgen (Fig. 5, Kurve 2). Darnach ist verständlich, daß das Verhältnis z. B. der Streuintensitäten bei 45 und 135°, also I_{45}/I_{135}, ein Maß für die mittleren Teilchendimensionen darstellt.

Mit diesem Quotienten unmittelbar verknüpft ist der sog. *Streumassenradius*, worunter die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat sämtlicher Volumelemente vom Schwerpunkt des Teilchens verstanden wird. Für eine Kugel vom Radius r ist dieser Streumassenradius R z. B. gegeben gemäß:

$$R = \sqrt{3/5} \cdot r. \tag{5}$$

Neben der besprochenen Winkelabhängigkeit der Streuung bleibt natürlich die Konzentrationsabhängigkeit, wie wir sie im vorigen Abschnitt besprochen haben,

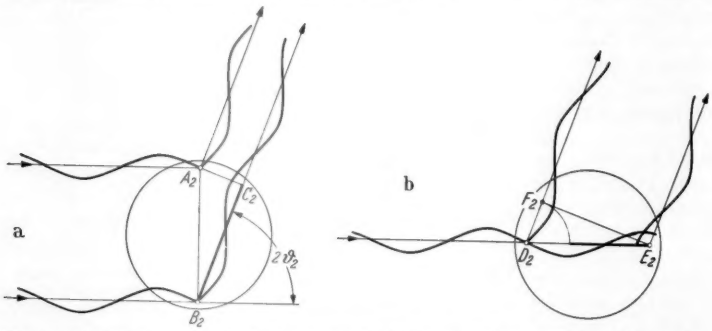


Fig. 4 a u. b. Die Gangunterschiede der an den Punktepaaren gestreuten Wellen sind von der Größenordnung der Wellenlänge.

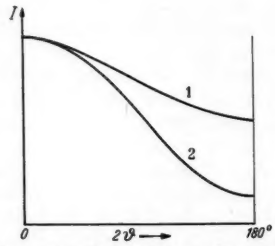


Fig. 5. Typus der Streukurve für korpuskulare Teilchen. Kurve 1: kleinere Teilchen; Kurve 2: größere Teilchen.

[1]) Wir bezeichnen den Ablenkungswinkel mit 2ϑ, um eine Analogie zum Gebrauch in der Kristallstrukturanalyse herzustellen.

bestehen, so daß zur Bestimmung des Molekulargewichtes eine doppelte Extrapolation, nämlich gegen die Konzentration null und gegen den Ablenkungswinkel null notwendig wird.

Halten wir also fest: die auf den Winkel null extrapolierte Streu*intensität* ist ein Maß für das Molekular*gewicht*, der Quotient I_{45}/I_{135} dagegen stellt ein Maß für den Streumassenradius R dar, der seinerseits die mittlere Teilchen*dimension* charakterisiert.

Größenbestimmungen nach dieser Methode sind im Bereich der korpuskularen Teilchen vor allem bei den Viren durchgeführt worden. So ergab sich z.B. für Tabakmosaikvirus [*10*] eine Länge von etwa 2700 Å, die sich weitgehend mit dem elektronenmikroskopischen Befund deckt. Fig. 6 stellt für Lösungen dieses Virus den Quotienten I_{45}/I_{135} dar, also die Dissymmetrie des Streuverhaltens in Abhängigkeit von der Kon-

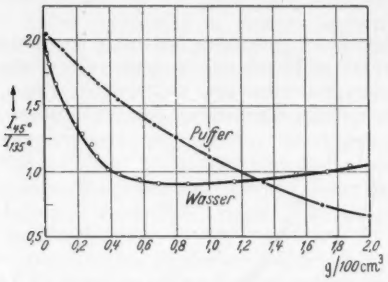


Fig. 6. Dissymmetrie der Lichtstreuung in Abhängigkeit von der Konzentration für Lösungen von Tabakmosaikvirus in Wasser und 0,1 M Phosphatpuffer ($\lambda = 546$ mμ).

zentration. Der auf die Konzentration null extrapolierte Wert ist der Rechnung zugrunde zu legen. Weitere Untersuchungen dieser Art wurden z.B. an Lösungen von Myosin [*11*] vorgenommen, die in Übereinstimmung mit der ultrazentrifugalen und osmotischen Messung [*12*] ein Molekulargewicht von 850000 ergaben. Die Länge der Teilchen wurde zu 1500 Å bestimmt, ein Wert, der allerdings nicht mit den ultrazentrifugalen Ergebnissen übereinstimmt. Eingehend wurde auch Actomyosin [*13*], [*14*] studiert.

Die näheren Details der Größen- und Formbestimmung von korpuskularen Teilchen sind noch leichter an Hand des dritten Falles für das Verhältnis von Teilchengröße und Wellenlänge zu diskutieren, zu welchem wir nun übergehen.

3. Die Teilchengröße übertrifft die Wellenlänge größenordnungsmäßig (Röntgenkleinwinkelstreuung) [*15*].

α) Allgemeines, die GIUNIER*sche Näherung.* Dieser Fall ist immer gegeben, wenn wir die Streuung von Röntgenlicht (gebräuchlichste Wellenlänge ist die Cu-K_α-Linie mit $\lambda = 1{,}54$ Å) an irgendwelchen makromolekularen Lösungen betrachten.

Beim Ablenkungswinkel null addieren sich auch hier sämtliche Amplituden, und die durch Extrapolation erhaltene Intensität für diese Richtung (Fortsetzung der Einfallsrichtung) ist gemäß (3) wieder ein Maß für das Molekulargewicht

$$I_0 = k \cdot M. \tag{6a}$$

Da der Absolutwert der Streuung des Einzelelektrons bekannt ist, kann der Proportionalitätsfaktor angegeben werden, und es ist mithin eine Absolutbestimmung des Molekulargewichtes möglich. Wie sich zeigen läßt [*16*], gilt

$$k = \frac{2{,}87\,(\Sigma\Sigma P)\,\varrho^2 \cdot c_v}{10^2\, r^2}. \tag{6b}$$

Darin bedeutet r den Abstand des Präparats vom Film, ϱ die Elektronendichtendifferenz zwischen den Makromolekülen und dem Lösungsmittel, c_v die Volumkonzentration und $(\Sigma\Sigma P)$ die integrale Intensität des Primärstrahles.

Zur Winkelabhängigkeit ist im Prinzip das gleiche zu sagen wie bei der Lichtstreuung an großen Teilchen

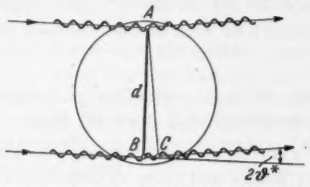


Fig. 7. Beugung an einem im Vergleich mit der Wellenlänge sehr großen Teilchen: Kleinwinkelstreuung.

(Abschnitt II, 2), nur erfolgt der Abfall der Intensität beim Übergang zu endlichen Winkeln ungleich rascher als dort. In der Richtung $2\vartheta^*$ (Fig. 7), für welche die von den beiden herausgegriffenen Punkten A und B ausgehenden Wellen einen Wegunterschied von $1\,\lambda$ aufweisen, wird schon ein sehr weitgehendes Abklingen der Intensität erfolgt sein, weil die von den einzelnen Volumelementen ausgehenden Wellen bereits über alle Phasendifferenzen ziemlich gleichmäßig verteilt sind. Wie aus Fig. 7 abzulesen ist, gilt hier:

$$d \cdot \sin 2\vartheta^* \approx d \cdot 2\vartheta^* = \lambda$$

$$2\vartheta^* = \lambda/d.$$

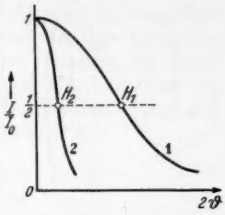


Fig. 8. Streukurve einer Kugel. 1 Kleinerer Durchmesser; 2 größerer Durchmesser.

Bei einer Teilchendimension von z.B. $d = 150$ Å tritt eine wesentliche Streuintensität also nur innerhalb des Ablenkungswinkels $2\vartheta^* = 1{,}54/150 \approx 1/100 \approx 0{,}5°$ auf, so daß man die Bezeichnung dieses Effektes als *Röntgenkleinwinkelstreuung* versteht.

Bisher haben wir über die genauere Gestalt der Streukurve nichts gesagt. GUINIER [*17*] konnte nun zeigen, daß man sie in guter Näherung in die Form kleiden kann

$$I = I_0 \cdot e^{-K R^2 \vartheta^2}. \tag{7a}$$

I_0 ist die Streuung in der Richtung $\vartheta = 0$; R ist der in seiner Bedeutung bereits charakterisierte „Streumassenradius", und die Konstante hat den festen Zahlenwert $K = 16\pi^2/(3\,\lambda^2)$.

Da R und ϑ als Produkt in die Beziehung (7a) eingehen, so erkennt man, daß einem festgehaltenem I/I_0 ein um so kleineres ϑ entspricht, je größer R ist. (Vgl. die Punkte H_1 und H_2 in Fig. 8, die einem $I/I_0 = 1/2$, also der Halbwertsbreite der Kurve entsprechen.)

Eine besonders anschauliche Aussage liefert die GUINIERsche Beziehung, wenn wir sie logarithmieren:

$$\ln I = \ln I_0 - K R^2 \vartheta^2. \tag{7b}$$

Bei einer Auftragung von $\ln I$ gegen ϑ^2 gibt dann der Ordinatenabschnitt $\ln I_0$, und aus der Neigungstangente entnimmt man R (Fig. 9). Wenn es sich um *kugelförmige* Teilchen handelt, dann kontrollieren sich beide Werte: denn einem bestimmten I_0 entspricht nach (6) eine bestimmte Masse und bei bekannter

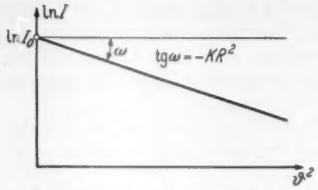


Fig. 9. Streukurve einer Kugel nach der Beziehung und in der Auftragung nach GUINIER.

Dichte daher ein bestimmter Radius r, und dieser legt den Streumassenradius R nach (5) fest.

β) Der Formfaktor. Vergleichen wir nun das Verhalten einer Kugel und eines volumgleichen, gestreckten Ellipsoids. Wegen des gleichen Volumens müssen die Ordinatenabschnitte bei der Auftragung nach GUINIER dieselben sein. Zweifellos ist aber der mittlere Abstand (genauer: die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat) der Volumelemente vom Schwerpunkt beim Ellipsoid viel größer als bei der Kugel (vgl. Fig. 10). Einem größeren R entspricht aber in der Darstellung nach Fig. 9 ein steilerer Abfall, und wir können aus der Diskrepanz des aus dem Volumen unter Annahme der Kugelgestalt vorausberechneten Streumassenradius R' und dem tatsächlich aus der Neigungstangente gemessenen R eine Kenngröße für die Abweichung von der Kugelform, also einen Formfaktor ermitteln:

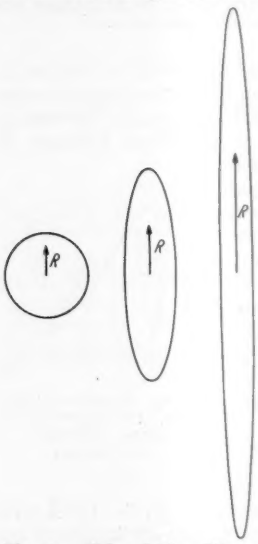


Fig. 10. Volumgleiche Körper (Kugel und eiförmige Ellipsoide) mit eingezeichneten Streumassenradien R.

$$f = R/R'. \tag{8}$$

Diese Größe entspricht formal dem „Unsymmetriefaktor" bei der Untersuchung mit der Ultrazentrifuge, doch ist es ein besonderer Vorteil der Röntgen-Kleinwinkelmethode, daß hier der reine Formeinfluß, unberührt von Solvatationseffekten, in Erscheinung tritt.

Im Laufe der Jahre wurde die Streutheorie verfeinert — die zugrunde liegende Annahme ist immer ein verdünntes System von Teilchen gleicher Größe und Gestalt, die alle möglichen Orientierungen im Raum haben —, und dabei hat sich herausgestellt, daß die GUINIERsche Näherung (7) nur für den innersten Teil der Streukurve — d.h. für die Endtangente bei der Auftragung nach Fig. 9 — genügend genau gilt, während im mittleren und äußeren Teil der Streukurven wesentliche Abweichungen auftreten, die von der speziellen Gestalt der Teilchen abhängen ([*18*] bis [*22*]). Gerade diese Abweichungen sind es, die eine über den summarischen Formfaktor gemäß (8) hinausgehende Information bezüglich der Gestalt ermöglichen. Im mittleren Teil erfolgt der Abfall der Kurven

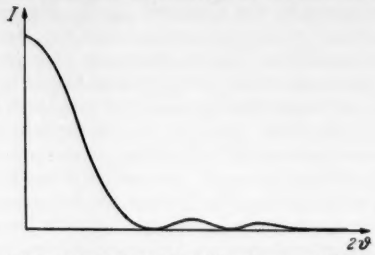


Fig. 11. Schema einer Kleinwinkel-Streukurve mit Nebenmaxima.

im allgemeinen langsamer als nach der GAUSSschen Funktion, während im äußeren Teil intensitätsschwache Nebenmaxima auftreten können. Fig. 11 veranschaulicht schematisch die Verhältnisse. Wenn

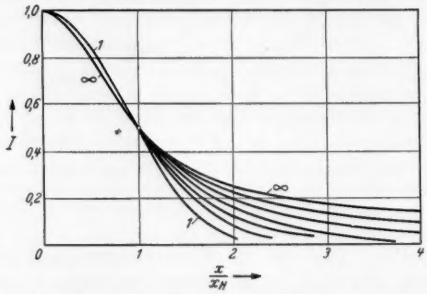


Fig. 12. Streukurve für eiförmige Ellipsoide mit den Achsenverhältnissen 1, 2, 3, 4, 6, 10, ∞ (unterhalb des Halbwertspunktes Reihenfolge von innen nach außen), mit den Halbwertspunkten zur Deckung gebracht (nach POROD).

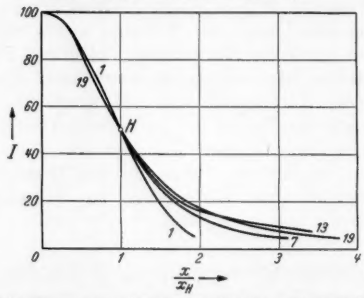


Fig. 13. Streukurven für abgeplattete Teilchen, nämlich Scheibchen aus 1, 7, 13 und 19 Kugeln. (Nach KRATKY).

die Streukurve natürlich auch eine Einheit darstellt, so kann es doch sinnvoll sein und entspricht dem praktischen Vorgehen bei den meisten der vorliegenden Untersuchungen, wenn die Verhältnisse im Bereich des ersten Maximums und weiter außen getrennt diskutiert werden.

γ) Der Einfluß der individuellen Gestalt auf den Abfall des Hauptmaximums. Die Abweichungen von der GAUSSschen Funktion verlaufen im Bereich des ersten Maximums bei gleichem Streumassenradius — also bei gleicher Endtangente bei der GUINIERschen Auftragung — in quantitativer Hinsicht verschieden,

je nachdem, ob es sich um gestreckte oder abgeplattete (ei- oder linsenförmige) Teilchen handelt. Fig. 12 und 13 zeigen als Beispiel die Streukurven für gestreckte und abgeplattete Körper verschiedenen Achsenverhältnisses. Wir sehen, daß im ersten Fall die Abweichungen von der GAUSSschen Form im Durchschnitt viel größer sind als im zweiten.

Wenn nun Ellipsoide, Zylinder oder Prismen dem Teilchen angepaßte Idealmodelle darstellen, so wird sich die Analyse der durch Auftragung von ln I gegen ϑ^2 dargestellten Streukurven in drei Schritten vollziehen. Im ersten wird aus der auf den Ablenkungswinkel null geradlinig extrapolierten Absolutintensität I_0 das Teilchenvolumen bzw. die Teilchenmasse entnommen, im zweiten aus der Neigung im inneren Teil der Streumassenradius bzw. der Formfaktor f abgeleitet und im dritten aus der Abweichung vom geradlinigen Verlauf im äußeren Teil der Formtypus festgestellt.

Die bisher besprochenen Auswertungsverfahren sind den korpuskularen Teilchen angepaßt, die keine sonstigen strukturellen Merkmale aufweisen und in den verschiedenen Richtungen doch wenigstens größenordnungsgemäß vergleichbare Abmessungen haben. Ganz anders geartet liegt der Fall bei extrem dimensionierten Teilchen. Praktische Bedeutung haben bei den Lösungen korpuskularer Teilchen bisher nur zwei Fälle erlangt: „unendlich" lange Zylinder und geradlinige Kugelreihen.

Die Streufunktion eines unendlich langen Zylinders läßt sich als Produkt zweier Faktoren darstellen [21]; der eine ist der Länge zugeordnet [Längenfaktor $I(L)$] und der andere dem Querschnitt [Querschnittfaktor $I(Q)$]. Der Längenfaktor hat die Form $1/\vartheta$ und ist identisch mit der Streufunktion eines „Gases" aus unendlich langen und unendlich dünnen Nadeln. Durch Multiplikation der gesamten Streukurve mit ϑ wird dieser Längenfaktor beseitigt, und man erhält den Querschnittsfaktor $I(Q)$ allein. Er entspricht einfach der Streuung von scheibchenförmigen Teilchen von der Gestalt des Querschnittes. Weicht diese nicht zu weit von der Isotropie ab, so ist die Streufunktion wieder durch die GUINIERsche Näherung darstellbar, und es kann die Analyse dieses Querschnittes in den gleichen drei Schritten erfolgen, die wir beim korpuskularen Teilchen für die Gesamtstreukurve besprochen haben: die auf null extrapolierte Absolutintensität gibt die Fläche des Querschnittes, die Neigung im inneren Teil liefert den Streumassenradius, der sich natürlich jetzt auf den Querschnitt allein bezieht, und die Abweichung von der Geradlinigkeit im äußeren Teil ermöglicht den Gestaltstypus zu entnehmen. Übrigens kontrollieren sich diese Angaben insofern, als aus Streumassenradius und Gestaltstypus eine Fläche folgt, die mit der aus der Absolutintensität entnommenen verglichen werden kann. Sind die Teilchen merklich langgestreckt, ohne daß man sie aber als unendlich lang ansehen darf, so ist es ebenfalls sinnvoll, den Querschnittsfaktor zu isolieren. Er wird allerdings bei kleinsten Winkeln fehlerhaft, weil sich hier die begrenzte Länge auswirkt. Sind seitliche Dimension und Längsdimension aber genügend verschieden, so ist der einfach durch Multiplikation mit ϑ erhaltene Querschnittsfaktor in dem den seitlichen Dimensionen entsprechenden Streubereich praktisch einwandfrei.

δ) Die Invariante. Eine wesentliche Bereicherung der Auswertungsmöglichkeiten hat sich neuerdings durch die Einführung der sog. Invariante nach POROD [23] ergeben. Wie sich zeigen läßt, ist die Fläche der mit dem Quadrat des Ablenkungswinkels ϑ^2 durchmultiplizierten Streukurve, also

$$Q = \int_0^\infty I \cdot \vartheta^2 \cdot d\vartheta,$$

nur abhängig von der Primärintensität und der sog. Streukraft, die ihrerseits durch Präparatdicke, Volumkonzentration der wirksamen Substanz und Quadrat der Elektronendichtendifferenz zwischen wirksamer Substanz und Lösungsmittel festgelegt ist. Dagegen hängt die Invariante vom Dispersitätsgrad *nicht* ab. Dieser bedingt aber seinerseits, wie wir schon erkannt haben, die auf den Winkel null extrapolierte Intensität I_0. Auf der Verwendung des Quotienten I_0/Q läßt sich daher auch eine Bestimmung des Volumens V der Einzelteilchen aufbauen ohne Verwendung der Absolutintensität (das ist des Verhältnisses der gestreuten Intensität zum Primärstrahl). Die maßgebliche Beziehung lautet:

$$V = \frac{I_0}{Q} \frac{(\lambda r p)^3}{4\pi}.$$

Darin ist r der Abstand Präparat—Film, p das Übersetzungsverhältnis bei der Aufzeichnung der Aufnahme. Die Invariante haben wir uns dann allerdings in dieser vergrößerten Aufnahme gemäß $\int_0^\infty I \cdot x^2 \cdot dx$ gebildet zu denken, wenn x die Abszisse des vergrößerten Bildes darstellt. Durch eine analoge Beziehung erhält man bei langgestreckten Teilchen die Querschnittsfläche q aus dem durch Multiplikation der Streukurve mit dem auf den Winkel null extrapolierten Querschnittsfaktor $\lim_{x \to 0} I \cdot x \equiv (Ix)_0$:

$$q = \frac{(Ix)_0}{Q} \frac{(\lambda r p)^2}{2\pi}.$$

Dieses Verfahren hat gegenüber der direkten Bestimmung des Volumens mittels der Absolutintensität den Vorteil, daß es nicht die experimentell schwierige Ermittlung der Streuintensität relativ zur Primärintensität erfordert. Außerdem basiert die Volum- oder Gewichtsbestimmung aus der Absolutintensität nach (6) auf der Annahme, daß die gesamte Substanzmenge wirklich im experimentell zugänglichen Bereich streut, was nicht immer der Fall sein wird. Zusammenballungen eines Teiles der Substanzen zu größeren Aggregaten oder Zerteilungen in sehr kleine Teilchen können einen Teil der Streuintensität zu unmeßbar kleinen Winkeln abwandern lassen bzw. ihn in den Bereich des Weitwinkelbildes hinaustragen, wo die Abgrenzung von der Streuung des Lösungsmittels experimentell kaum durchführbar ist. Die Verwendung der Invariante dagegen bietet den Vorteil, daß man die Streukraft eben jenes Teiles erfaßt, der auch der extrapolierten Nullintensität entspricht.

ε) Die Nebenmaxima. Die Streuung einer Kugel, die einen im Vergleich mit der Wellenlänge sehr großen Radius hat, ist durch die bekannte Funktion gegeben:

$$I(\mu) = 3\left(\frac{\sin(\mu/2) - (\mu/2)\cos(\mu/2)}{(\mu/2)^3}\right)^2,$$

wobei $\mu = 8\pi r \vartheta/\lambda$ ist.

Diese Beziehung hat außer dem sehr ähnlich der GAUSSschen Kurve verlaufenden Hauptmaximum bei $\vartheta = 0$ eine Reihe von Nebenmaxima (vgl. Fig. 14). Auch die exakte Streufunktion des unendlich langen Zylinders und ebenso andere regelmäßige und „glatte" Formen haben Streufunktionen mit derartigen Nebenmaximis. Beim Versuch, auftretende Maxima in dieser Weise auszuwerten, muß man sich vor allem davon überzeugen, ob es sich nicht um interpartikulare Interferenzeffekte handelt, wie sie z. B. RILEY [*24*] und Mitarbeiter an konzentrierten Eiweißlösungen gefunden haben. Solche Effekte wandern im allgemeinen mit der Veränderung der Konzentration und verschwinden bei genügend hoher Verdünnung. Aber auch wenn der Effekt auf die Verdünnung nicht anspricht, muß noch eine andere Deutungsmöglichkeit

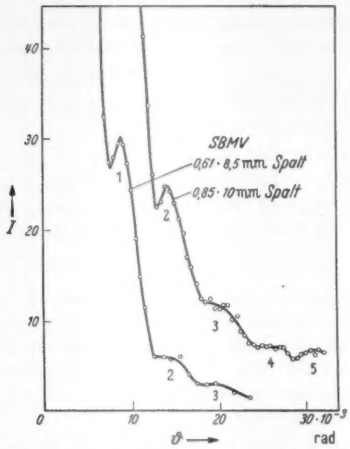


Fig. 14. Streukurve einer Lösung des südlichen Bohnenmosaikvirus nach LEONARD, ANDEREGG, SHULMAN, KAESBERG und BEEMAN (vgl. Tabelle 2).

diskutiert werden: nämlich eine regelmäßige Assoziation z. B. in Form einer perlenschnurartigen Aneinanderfügung von Kugeln, die ebenfalls zum Auftreten von Maximis führt, und zwar bei dem der Periodenlänge (= Mittelpunktsabstand benachbarter Kugeln) entsprechenden BRAGGschen Winkel [*19*]. Passen aber die Lagen mehrerer Maxima auf ein und dieselbe einfache Form, so wird man wohl mit Sicherheit darauf schließen dürfen, daß die entsprechende Idealgestalt in recht guter Näherung realisiert ist. Die Auswertung wird so einerseits tatsächlich eine sehr interessante Möglichkeit zur Bestimmung der Teilchenparameter darstellen und andererseits außerdem die Homodispersität der Lösung beweisen. Ein einziges Nebenmaximum wird dagegen nicht ohne weiteres eine einigermaßen genaue Größenbestimmung ermöglichen, denn es läßt sich voraussagen, daß die Maxima auf kleine Gestaltsänderungen ziemlich empfindlich reagieren. In diesem Fall wird die Vermessung des Nebenmaximums höchstens als Kontrolle für die aus dem inneren Teil der Streukurve erschlossene Form zu werten sein.

ζ) Messungen an korpuskularen und langgestreckten Proteinmolekülen. Die ersten Anwendungen der Kleinwinkelmethode zur Größen- und Gestaltsbestimmung von Proteinmolekülen sind von GUINIER [*17*] (Ovalbumin, Hämoglobin) sowie vom Verfasser [*18*], [*19*] (Edestin, Chymotrypsin, Hämocyanin, Insulin, Tabakmosaikvirus) gegeben worden, wobei wiederholt und mit Nachdruck auf die große Bedeutung und Entwicklungsfähigkeit des Verfahrens hingewiesen wurde. Neuerdings haben amerikanische Autoren ausgezeichnete Messungen durchgeführt, wobei sie das Volumen und einen Formfaktor einwandfrei bestimmen konn-

Tabelle 2. *Größe und Gestalt von Proteinmolekülen aus Röntgenkleinwinkelmessungen.*

M = Molekulargewicht, bestimmt mit der Ultrazentrifuge (U.Z.) oder mittels der Röntgenkleinwinkelmethode (Kl.W.); R = Streumassenradius (in Å); R_q = Streumassenradius des Querschnittes bei langgestreckten Teilchen (in Å); p = Achsenverhältnis bei Eiform; p' = Achsenverhältnis bei Linsenform; p_q = Achsenverhältnis des Querschnittes; r = Kugelradius (in Å). Diff.Str. = Diffuse Streuung, d.h., nur der Abfall der Hauptmaxima wird verwertet.

a) Korpuskulare Form.

Protein	M	R	Gestaltsangaben	Methode	Autoren
Hämoglobin (Pferd)	$86 \cdot 10^3$ (U.Z.)		Kugel $r = 23$	Diff. Str.	1)
Edestin	$300 \cdot 10^3$ (U.Z.)		Kugel $r = 48$	Diff. Str.	2)
Ovalbumin	$34 \cdot 10^3$ (U.Z.)	20,3	Ei $p = 2{,}4$	Diff. Str.	3)
		24	Ei $p = 2{,}9$ oder Linse $p' = 5{,}5$	Diff. Str.	4)
Lysocym	$18 \cdot 10^3$ (U.Z.)	16	Ei $p = 2{,}3$ oder Linse $p' = 2{,}8$	Diff. Str.	4)
β-Lactoglobulin	$354 \cdot 10^3$ (U.Z.)	24,6	Ei $p = 3{,}6$ oder Linse $p' = 5{,}5$	Diff. Str.	4)
Hämoglobulin (Rind)	$66{,}7 \cdot 10^3$ (U.Z.)	23,9	Ei $p = 2{,}1$ oder Linse $p' = 2{,}4$	Diff. Str.	4)
Serumalbumin (Rind)	$69 \cdot 10^3$ (U.Z.)	26,6	Ei $p = 2{,}7$ oder Linse $p' = 3{,}4$	Diff. Str.	4)
γ-Globulin	$162 \cdot 10^3$ (Kl.W.)	$R = 70$ $R_q = 15$	Ellipt. Zylinder; Länge 230—236, Nebenachsen 19 und 57	Diff. Str.*)	5)
Südlicher Bohnenmosaikvirus	$6{,}63 \cdot 10^6$ (U.Z.)		Kugel $r = 143$	Nebenmax.	6)
Tabaknecrosisvirus			Kugel $r = 140$	Diff. Str.**)	6)
„Tomato-bushy-stunt"-Virus	$10{,}6 \cdot 10^6$		Kugel $r = 154{,}5$	Diff. Str.**)	6)
Gelber Rübenmosaikvirus	$5 \cdot 10^6$		Kugel $r = 70$	Diff. Str.**)	7)

b) Extrem langgestreckte Form.

Protein	R_q	Gestaltsangaben	Methode	Autoren
Tabakmosaikvirus		Langgestrecker Kreiszylinder $r = 75$	Diff. Str.	8)
		Langgestreckter Kreiszylinder $r = 75$	Nebenmaxima	9)
Renaturiertes Seidengel	31	Langgestrecktes Prisma $p_q = 1{,}5$ Nebenachsen 92 und 58	Diff. Str.*)	10)

*) und Verwendung der Absolutintensität;
**) und Nebenmaxima.

Literaturhinweise zu Tabelle 2. 1) GUINIER, A., u. G. FOURNET: C. R. Acad. Sci. Paris **226**, 656 (1948). — Bull. Soc. chem. Belg. **57**, 286 (1948). — 2) KRATKY, O., u. A. SEKORA: Naturwiss. **31**, 46 (1943). — KRATKY, O.: Mh. Chem. **76**, 325 (1947); **77**, 224 (1947). — 3) GUINIER, A.: Théses, Série A, Nr. 1854 Paris 1939. — C. R. Acad. Sci. Paris **204**, 1115 (1937). — 4) RITLAND, H. N., P. KAESBERG u. W. W. BEEMAN: J. Chem. Physics **18**, 1237 (1950). — 5) KRATKY, O., G. POROD, A. SEKORA u. B. PALETTA: J. Polymer Sci. (im Druck). — 6) LEONARD jr., B. R., J. W. ANDEREGG, S. SHULMAN, P. KAESBERG u. W. W. BEEMAN: Biochim. et Biophysica Acta **12**, 499 (1953). — 7) SCHMIDT, P., P. KAESBERG u. W. W. BEEMAN: Biochim. et Biophysica Acta **14**, 1 (1954). — 8) KRATKY, O.: J. Polymer Sci. **3**, 195 (1948). — 9) WATSON, J. D.: Biochim. et Biophysica Acta **13**, 10 (1954). — 10) KRATKY, O., G. POROD u. A. SEKORA: Mh. Chem. **85**, 1276 (1954). — KRATKY, O., u. G. POROD: Proc. International Symposium on Macromolecular Chemistry Turin 1954. (Im Druck.)

ten. In allerletzter Zeit sind im Arbeitskreis des Verfassers die ersten Beispiele für die Bestimmung von drei Achsen gegeben worden, wobei von der Absolutintensität und der Invariante Gebrauch gemacht wurde.

Tabelle 2 bringt eine Zusammenstellung hauptsächlich neuerer Messungen, die naturgemäß mit besserer Technik durchgeführt sind als die ersten Versuche. Einige Ergebnisse seien im einzelnen besprochen.

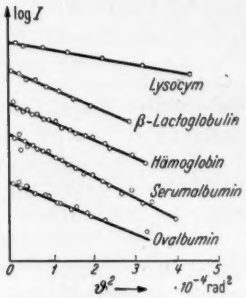


Fig. 15. Streukurven von Lösungen der angegebenen Proteine in GUINIER-Auftragung. (Nach RITLAND, KAESBERG und BEEMAN.)

RITLAND, KAESBERG und BEEMAN [25] haben den interessanten Versuch unternommen, durch Kombination der diffusen Röntgenkleinwinkelmessungen (Fig. 15) mit den Ergebnissen der Ultrazentrifuge die äußere Solvatation zu berechnen. Da aus den Röntgenmessungen der Formfaktor f entnommen werden kann, läßt sich die über das Ausmaß der Kugelreibung hinausgehende Sedimentationsreibung unter Annahme rotationsellipsoidischer Gestalt nunmehr in den Formeinfluß und den Solvatationseinfluß zerlegen, so daß auf

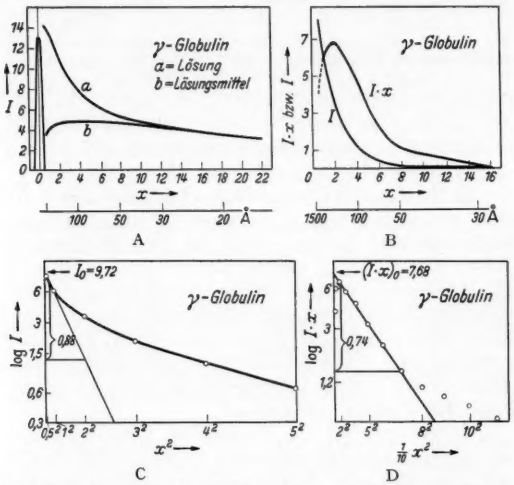


Fig. 16A—D. Zur Röntgenkleinwinkeluntersuchung von γ-Globulin. x ist der Abstand von der Primärstrahlmitte auf der Photometerkurve. A Streukurve der Lösung (a) und Blindaufnahme des Lösungsmittels (b). B Streukurve I als Differenz von a und b aus Bild A und Querschnittsfaktor $I \cdot x$. C GUINIER-Auftragung der Gesamtstreukurve I. D GUINIER-Auftragung des Querschnittsfaktors $I \cdot x$. (Nach KRATKY, POROD, PALETTA und SEKORA.)

die Dicken der Solvathüllen geschlossen werden kann. Sie erhalten Werte, die etwa monomolekularen Schichten entsprechen.

Andererseits konnten LEONARD, ANDEREGG, SHULMAN, KAESBERG und BEEMAN durch gleichzeitige Verwertung der diffusen Streuung und der auftretenden Maxima (Fig. 14) zeigen, daß bei bestimmten Virusarten, nämlich dem südlichen Bohnenmosaikvirus und dem Tomato-bushy-stunt-Virus, sehr genähert die Gestalt einer Kugel auftritt, deren Volumen aber beträchtlich größer ist als das nach dem Molekulargewicht zu erwartende. Sie schließen daraus auf eine innere Solvatation. Im Falle des gelben Rüben-Mosaikvirus gelangen SCHMIDT, KAESBERG und BEEMAN zur Vorstellung einer mit Lösungsmittel gefüllten Kugelschale.

Das erste Beispiel, wo mittels der Invariante des Gesamtvolumens, des Querschnittsfaktors und der Invariante des Querschnittsfaktors drei Dimensionen eines Teilchens bestimmt wurden (zum Unterschied von allen früheren Messungen, die sich auf zwei Parameter beschränkten), war das γ-Globulin [26], (Fig. 16).

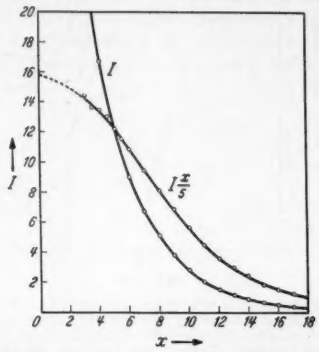


Fig. 17. Kleinwinkelstreuung von 20%igem Seidengel. I = Streukurve; $I \cdot x$ = Querschnittsfaktor; $x = 1747\,\vartheta$. (Nach KRATKY, POROD und SEKORA.)

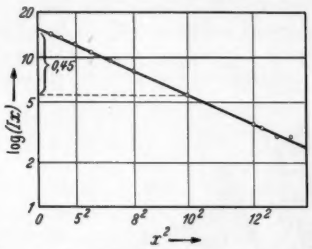


Fig. 18. Auftragung des Querschnittsfaktors $I \cdot x$ aus Fig. 17 nach GUINIER. (Nach KRATKY, POROD und SEKORA.)

Hinsichtlich Gewicht und Länge besteht im wesentlichen Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Methoden. Der anisotrope Querschnitt war bisher noch nicht bekannt.

Ein Beispiel für die Bestimmung der Dicke eines dem Kreiszylinder nahekommenden Moleküls ist der Tabakmosaikvirus [19]. Die Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Art ist befriedigend.

Sehr eingehend ist neuerdings die renaturierte Lösung von Seidenfibroin [27] untersucht worden, die, wie sich zeigen ließ, langgestreckte Teilchen enthält. Fig. 17 gibt die Streukurve und den nach Multiplikation mit ϑ erhaltenen Querschnittsfaktor. Aus dessen Auftragung nach GUINIER (Fig. 18) entnimmt man den Streumassenradius des Querschnittes zu $R_q = 31$ Å. Aus der Nullintensität (Querschnittsfaktor beim Winkel null) und der Invariante des Querschnitts folgt ein Querschnitt $q = 5{,}3 \cdot 10^3$ Å². Aus diesem und dem Streumassenradius R_q ergeben sich unter Annahme eines rechteckigen Querschnitts dessen Seitenlängen nach den Beziehungen $q = a \cdot b$ und $R_q^2 = (a^2 + b^2)/12$ zu $a = 58$ Å und $b = 92$ Å. Andererseits ist die Form der Streukurve mit einem Achsen-

verhältnis von etwa 1:1,6 gut verträglich (vgl. auch Fig. 19), womit sich beide Auswertungen, die aus der Gestalt und die aus Nullintensität und Invariante, bestens stützen. Diese Beispiele lassen wohl erkennen, daß die Kleinwinkelmethode allen anderen Verfahren in ihrer Eignung zur Formbestimmung überlegen ist.

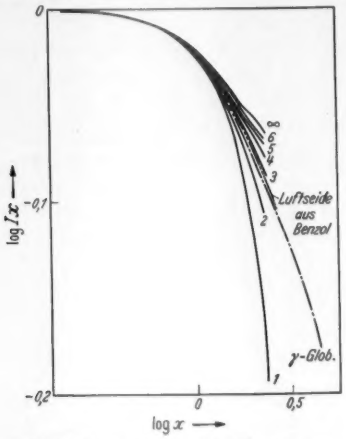


Fig. 19. Querschnittsfaktor für elliptische Formen vom angegebenen Achsenverhältnis in doppeltlogarithmischer Auftragung. Eingezeichnet sind ferner die experimentellen Kurven von γ-Globulin und „luftgequollenem" Seidenfibroin (letzteres ist nicht identisch mit dem im Text besprochenen wäßrigen Seidengel).

η) Experimentelle Hinweise. Der Erfolg dieser neuesten Messungen ist weitgehend einem kürzlich erzielten, entscheidenden Fortschritt der experimentellen Methodik zu verdanken. Die größte Schwierigkeit der

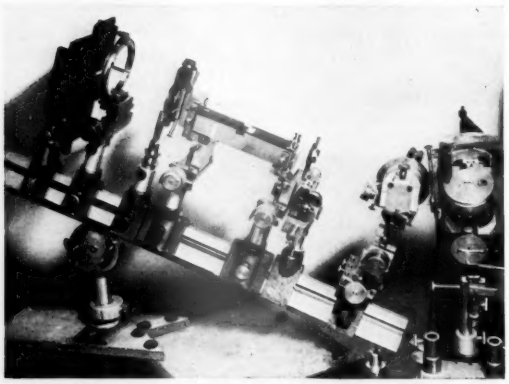


Fig. 20. Blendenstreuungsfreie Anordnung für Röntgenkleinwinkelaufnahmen. (Nach KRATKY.)

früheren Messungen war durch den Umstand verursacht, daß die Schneiden, welche einen genügend feinen Strahl ausblendeten, selbst eine Kleinwinkelstreuung aussandten. Diese Störung konnte nur durch Einschieben eines weiteren Schneidenpaares beseitigt werden, was aber mit einem großen Opfer im Auflösungsvermögen verbunden war. Hat man eine besonders intensive Strahlenquelle zur Verfügung, nämlich eine sog. Röntgen-Hochleistungsanlage, wovon es, soweit bekannt, nur einige Exemplare auf der Welt gibt, so kann man diesen Umstand durch eine entsprechende Verengung der Blenden einigermaßen wettmachen; ein Weg, den die erwähnten amerikanischen Autoren gegangen sind. Nun steht die Notwendigkeit, eine solche Anlage zur Verfügung zu haben, zweifellos der weiteren Entwicklung des Kleinwinkelverfahrens hinderlich im Weg. Frei von dieser Schwierigkeit ist nun eine vom Verfasser kürzlich entwickelte Aufnahmemethode [*28*], bei der durch eine neuartige Anordnung der Blenden deren Streustrahlung völlig unschädlich gemacht wird. Es würde zu weit führen, auf das Verfahren selbst einzugehen. Fig. 20 möge nur einen Eindruck von der Gesamtanordnung vermitteln.

B. Fadenförmige Makromoleküle.

I. Die Idealmodelle.

Auch für Fadenmoleküle hat sich bei manchen Substanzen und für relativ kurze Ketten, namentlich bei der Deutung von Sedimentations- und Diffusionsmessungen, das Modell des gestreckten Rotationsellipsoids oder der gestreckten Kugelreihe bewährt [*29*],

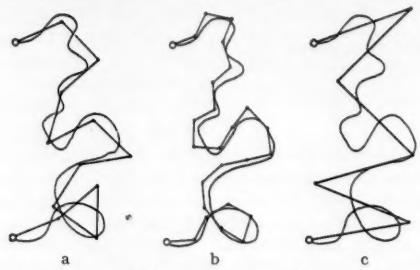


Fig. 21. a—c. Verknäultes Fadenmolekül mit eingezeichneten Ersatzkörpern aus geradlinigen Strecken, die eine Einzellänge haben, a gleich *A*, b kleiner als *A*, c größer als *A*.

und es kann in diesen Fällen als eine dem Molekül weitgehend angepaßte Form gelten, durchaus im Sinne der ursprünglichen STAUDINGERschen Auffassung.

Im Mittelpunkt des physikalischen Interesses steht aber heute die Frage der inneren Beweglichkeit des Fadenmoleküls, bedingt durch die freie Drehbarkeit der C—C-Bindungen. Es ist ohne weiteres klar, daß die Beweglichkeit eines Fadens auf eine von der gestreckten Form abweichende und *wechselnde* Gestalt führt, die nur mehr mit statistischen Methoden erfaßt werden kann. Welches sind nun die *statistischen Parameter*, die wir zweckmäßig zur Beschreibung eines verknäuelten Fadens verwenden?

Auf WERNER KUHN [*30*] geht die Einführung des sog. *statistischen Fadenelementes* zurück. Man denkt sich das wirkliche Fadenmolekül zunächst ersetzt durch eine Aneinanderfügung gerader Strecken (Fig. 21a), also eine geknickte Linie, wobei die Konstruktion des Ersatzmodells im Einklang mit den folgenden drei Bedingungen zu erfolgen hat:

1. Fadenmolekül und Ersatzkörper haben die gleiche Länge in gestreckter Form und 2. den gleichen Endpunktsabstand im verknäuelten Zustand. 3. Die geradlinigen Stücke im Ersatzkörper sollen irrflugartig aneinandergefügt werden, d. h., die Richtung, der einzelnen, geradlinigen Stücke wird, unabhängig von der Richtung der benachbarten, durch reinen Zufall bestimmt. Die im Einklang mit diesen Bedingungen gewählte Länge bezeichnen wir mit W. KUHN als *statistisches Fadenelement A* und erblicken in ihm ein Maß für den *Verknäuelungsgrad*. Wählt man die geradlinigen Stücke zu *kurz*, so ist, wie Fig. 21b

erkennen läßt, zur Erzielung des gleichen Endpunktabstandes die Aneinanderfügung nicht mehr irrflugartig, sondern mit einer gewissen „Persistenz" durchzuführen, d.h. ein geradliniges Glied muß mit dem vorhergehenden im Mittel einen stumpfen Winkel einschließen. Wählt man andererseits die geradlinigen Stücke zu *lang* (Fig. 21c), so erreicht man bei gleicher Gesamtlänge den gleichen Endpunktsabstand umgekehrt nur durch eine gewisse „negative Persistenz", d.h., benachbarte geradlinige Stücke müssen im Mittel einen spitzen Winkel miteinander einschließen.

Sind nun im Idealmodell eines Moleküls n Stücke der Länge A irrflugartig aneinandergefügt, so gilt für die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat der Endpunkte dieses Linienzuges die bekannte auf SMOLUCHOWSKY und EINSTEIN zurückgehende Beziehung

$$\sqrt{\overline{r^2}} = A\sqrt{n}. \tag{9a}$$

Bezeichnen wir die Länge des Fadens im gestreckten Zustand mit L (hydrodynamische Länge nach W. KUHN), so gilt natürlich

$$L = A\,n. \tag{10}$$

Durch Einführung in (9a) und Quadrieren erhalten wir sofort

$$\overline{r^2} = LA. \tag{9b}$$

Da in einer polymerhomologen Reihe

$$L \sim M,$$

gilt auch

$$\overline{r^2} \sim M \quad \text{und} \quad \sqrt{\overline{r^2}} \sim \sqrt{M}. \tag{11}$$

Die Verkürzung durch Verknäuelung messen wir durch den Kontraktionsgrad

$$q = \frac{\sqrt{\overline{r^2}}}{L} = \frac{A\sqrt{n}}{A\,n} = \frac{1}{\sqrt{n}}, \tag{12a}$$

wofür wir nach (10) auch schreiben können

$$q = \sqrt{A/L}. \tag{12b}$$

Um die Weiterentwicklung zu verstehen, müssen wir die Grenzen der Anwendbarkeit des KUHNschen Modells abstecken. Es wird unzulänglich,

1. wenn wir sehr kurze Moleküle betrachten, also n auf die Größenordnung von 1 absinkt;

2. auch bei langen Fadenknäueln bringt es die Nahordnung nicht richtig zum Ausdruck, weil die doch in Wahrheit viel kontinuierlicher erfolgende Verkrümmung in wenige statistische Richtungssprünge zusammengedrängt wird.

Diese Mängel wirken sich besonders stark aus, wenn wir z.B. die Streuung von Röntgenstrahlen, also sehr kurzen Wellen, betrachten, wo die von nahe benachbarten Teilen des Fadenmoleküls ausgehenden Wellen miteinander interferieren.

Frei von den erwähnten Schwierigkeiten ist ein vor einigen Jahren im Arbeitskreis des Verfassers entwickeltes neues Modell, das wir als *Persistenzmodell* [*31*] bezeichnen wollen. Dieses muß so wie das KUHNsche Modell von den individuellen Strukturunterschieden abstrahieren, weil man sonst nicht *ein* Modell für *alle* Fadenmoleküle verwenden könnte. Es entspricht etwa folgender Approximation. Man denke sich zunächst jeden Grundbaustein durch einen Punkt, etwa seinen Schwerpunkt, ersetzt. Eine schmiegsame Verbindungslinie dieser Punkte stellt den Typus der Approximation eines Fadenmoleküls dar, dessen wir uns in der „*Persistenzstatistik*" bedienen.

Um nun die kontinuierliche Richtungsänderung rechnerisch zu erfassen, wollen wir zunächst sehr kleine geradlinige Stücke von der Länge l mit sehr betonter Persistenz aneinanderfügen (Fig. 22), d.h., ein Wegelement soll mit dem vorhergehenden einen sehr kleinen Winkel δ einschließen, so daß also $\cos\delta = k$ einen nahe bei 1 liegenden Wert hat. Man sieht leicht ein, daß bei vorgegebenem l und $\bar{k}$ eine Unzahl möglicher Gestalten des Fadens aufgebaut werden können: allein schon dadurch, daß ein bestimmtes Längenelement l in einer durch den Zufall bestimmten Weise nach rechts oder links von der

Fig. 22. Kette aus geradlinigen Elementen der Länge l mit starker Persistenz bei statistischer Verteilung der Rechts—Links-Abweichung von der Richtung des vorangehenden Elementes.

Richtung des vorhergehenden Elementes abweichen kann.

Durch Ausführung eines Grenzüberganges ($l \to 0$, $\bar{k} \to 1$) wird die Linie kontinuierlich gekrümmt, und man kann zeigen, daß dann das Abklingen der Ausgangsrichtung gemäß der Beziehung erfolgt:

$$\overline{\cos\alpha} = e^{-L/a}. \tag{13}$$

Das bedeutet folgendes: Wenn man auf dem Faden ein Stück von der Länge L entlang wandert, dann ist im Mittel über alle möglichen Formen der Cosinus des Winkels mit der Ausgangsrichtung vom ursprünglichen Wert 1 auf den durch die Beziehung (13) gegebenen Wert abgeklungen. Die Bedeutung der Konstanten a ergibt sich aus der Bemerkung, daß entlang einer Strecke $L = a$ der mittlere Cosinus auf den Wert $1/e$ abnimmt. Wir bezeichnen a als „Persistenzlänge", und sie hat für das „Abklingen der Ausgangsrichtung" eine analoge Bedeutung wie etwa die mittlere Lebensdauer für das Abklingen der Menge einer radioaktiven Substanz oder der reziproke Absorptionskoeffizient für das Abklingen der Intensität eines Lichtstrahls. So wie sich verschiedene radioaktive Substanzen trotz des der Form nach gleichen Zerfallgesetzes durch die Größe der mittleren Lebensdauer unterscheiden, so können sich verschiedene, nach dem gegebenem Prinzip aufgebaute, statistisch verknäuelte Fadenmoleküle trotz des gleichen Abklingungsgesetzes in der Persistenzlänge a unterscheiden. Ein gestreckter Faden hat also ein großes a, ein stark verknäuelter ein kleines.

Das Verhalten eines Fadens bei der Streuung von Licht und Röntgenstrahlen ist wesentlich durch die Gesamtheit der intramolekularen Abstände bestimmt. Es ergibt sich daher die Frage nach der mittleren Länge $\sqrt{\overline{r^2}}$ der geradlinigen Verbindungslinie zweier

Punkte, zwischen welchen sich ein Abschnitt des Fadens von der hydrodynamischen (gestreckten) Länge L befindet. Die Rechnung führt zum Ausdruck

$$\overline{r^2} = 2a\,(L - a + a \cdot e^{-L/a}). \tag{14}$$

Man überzeugt sich leicht, daß diese Beziehung in den Grenzfällen die zu erwartenden Resultate liefert. So errechnen wir für sehr große Längen $L \gg a$ aus (14): $\overline{r^2} = 2aL$, d.h., die Persistenzstatistik gibt hier eine Beziehung, die genau der Irrflugformel (9b) entspricht, wenn wir

$$2a = A \tag{15}$$

setzen. In der Grenze für große Abstände sind also beide Statistiken gleichwertig, und in allen Rechnungen und Messungen, wo *nur* Abstände eingehen, die im

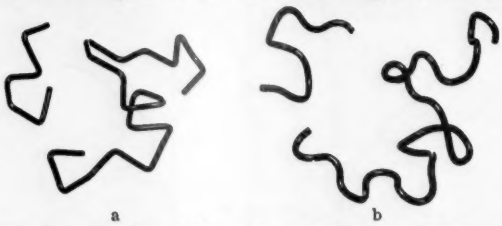


Fig. 23a u. b. Fadenmolekülmodelle nach W. KUHN und H. KUHN. a Aufgebaut aus geradlinigen statistischen Fadenelementen; b aufgebaut aus Kreissegmenten von variierendem Radius, die ohne Knick aneinandergefügt sind.

Vergleich mit $A = 2a$ groß sind, ist es danach gleichgültig, ob weiter die KUHNsche oder die neue *Persistenzstatistik* verwendet wird.

Der eigentliche Fortschritt des neuen Konzeptes wird aber sofort offenbar, wenn wir Erscheinungen betrachten, welche die Nahordnung betreffen, also das Verhalten kurzer Ketten als Ganzes sowie auch kurzer Kettenausschnitte aus beliebig langen Ketten. Die Beziehung (14) gibt für $L \to 0$, also für sehr kurze Fadenstücke (nach Reihenentwicklung der e-Potenz), wie man fordern muß: $\sqrt{\overline{r^2}} = L$, denn ein kurzes Stück des Fadens ist ja nahezu gestreckt, so daß die geradlinige Verbindung seiner Endpunkte gleich der hydrodynamischen Länge des Fadenelementes wird.

Im Gegensatz dazu ist die Irrflugformel für Fadenlängen $L < A$ sinnlos; durch rein formale Anwendung von (12b) finden wir nämlich, daß der Kontraktionsgrad q größer als 1 würde, d.h., der kontrahierte Faden wäre länger als der gestreckte; denn

$$q = \sqrt{A/L},$$

woraus wir wegen der Voraussetzung $L < A$ finden: $q > 1$.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß W. KUHN und H. KUHN [*32*] in letzter Zeit für ihre hydrodynamischen Modellversuche das aus geradlinigen, gegeneinander verwinkelten Drahtstücken bestehende Modell (Fig. 23a) durch ein Modell aus gleich langen, zu Kreissegmenten gekrümmten Drahtstücken, also ein Segmentmodell, ersetzt haben. Wie wir aus Fig. 23b entnehmen, werden aufeinanderfolgende Segmente von variierendem Krümmungsradius ohne Knick zusammengefügt. Das Modell kommt dem Persistenzkonzept sehr nahe.

Es scheint, daß durch diese Idealmodelle das Wesen der Fadenmoleküle in Lösung ausgezeichnet erfaßt wird. Die spezielle Tendenz eines Moleküls, sich im Durchschnitt stark oder schwach zu verknäueln, wird durch eine einzige Kenngröße, das statistische Fadenelement A oder die Persistenzlänge a, gemessen. Länge im gestreckten Zustand L und A bzw. a charakterisieren dann ein vorgegebenes Molekül hinsichtlich seiner statistischen Gestalt vollständig.

Untersuchungen der letzten Jahre haben allerdings gezeigt, daß eine Korrektur anzubringen ist, die sich auf den Raumbedarf des Fadenmoleküls bezieht. Solange wir nur von einer mathematisch verkrümmten Linie sprechen, ist der Statistik keine Beschränkung auferlegt; der Faden kann jeden Weg nehmen, ohne Rücksicht auf Raumbedarf. Der reale Faden hingegen hat ein Eigenvolumen, was dazu führt, daß der dem Weg der statistisch geknäuelten Linie folgende Faden[1]) manche Stelle des Raumes von anderen Teilen des Fadens bereits besetzt finden wird. Ohne die diesbezüglichen sehr schwierigen Rechnungen besprechen zu können, wollen wir nur darauf hinweisen, daß die Wirkung dieser Korrektur in einer gewissen Streckung des Fadens besteht. Sie nimmt mit der Fadenlänge zu, weil es immer öfter vorkommt, daß der weiter wachsende Faden seinen Weg blockiert findet. Eine Einheitlichkeit der theoretischen Auffassungen in dieser Frage ist noch nicht erzielt worden, so daß wir uns um so mehr mit einem Hinweis auf einige neuere Arbeiten begnügen wollen [*33*].

Der Angabe der Persistenzlänge bzw. des KUHNschen statistischen Fadenelementes, die das Verhalten des Fadens in kleineren Bereichen beschreiben, haben wir noch eine Charakterisierung des Fadenknäuels als Ganzes hinzuzufügen. Ein solcher genügend großer statistischer Knäuel hat, in beliebiger Richtung gemessen, einen mittleren Durchmesser [*34*]:

$$d_K = 0{,}92\sqrt{\overline{r^2}}, \tag{16}$$

so daß gemäß (11) auch gilt

$$d_K \sim \sqrt{M}. \tag{17}$$

Vom Zentrum dieses Knäuels aus erfolgt gegen die Peripherie hin ein Abfall der mittleren Dichte, der etwa gemäß einer GAUSSschen Kurve verläuft [*35*].

Für die Interpretation vieler Experimente kann man auch diese sog. *äquivalente Kugel* als Ganzes mit Erfolg als *Idealmodell* verwenden, wie z. B. SADRON [*36*] und seine Schule gezeigt haben.

DEBYE und BUECHE [*37*] sowie BRINKMAN [*38*] benützten in vielen Rechnungen eine Variante dieses Modells, indem eine gleichmäßige Verteilung der monomeren Reste im Innern des Knäuels angenommen wird. Diese Kugel besitzt eine gewisse Porosität für das Lösungsmittel, die bei der Bewegung (Sedimentation, Viskositätsmessung) in Erscheinung tritt und die auf Grund der gleichmäßig angenommenen Materieverteilung übersichtlich berechnet werden kann. Natürlich sind diese Modelle nur sinnvoll, wenn es sich um Fäden handelt, deren Endpunktsabstand ein hohes Vielfaches der Persistenzlänge a ist.

Zusammenfassend können wir die Modellbetrachtungen an den Fadenmolekülen wie folgt beschreiben. Am Anfang der Entwicklung steht das einfache Irrflugmodell. Verfeinerungen sind nach zwei Richtungen

[1]) Ein verkrümmter Faden entspricht dem Weg eines eine statistische Bewegung ausführenden Punktes. Auf dieses Bild beziehen wir uns immer, wenn wir vom „Weg" eines Fadens sprechen.

angebracht worden, einerseits durch Berücksichtigung des Eigenvolumens des Fadens und andererseits durch Einführung des Persistenzmodells, welches auch die Statistik in kleinen Abständen richtig erfaßt. — Im Grenzfall sehr kurzer gestreckter Moleküle erweist sich das Stäbchen bzw. an seiner Stelle das hydrodynamisch leichter behandelbare Rotationsellipsoid oder die gestreckte Perlenkette als recht brauchbar. — Im Grenzfall genügend langer Fäden ist es manchmal zweckmäßig, die umhüllende „äquivalente Kugel" als Ganzes als Idealmodell zu verwenden. Als Variante hat hier die mit Porosität versehene Kugel, unter gleichzeitiger Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der monomoren Reste, eine Rolle gespielt.

II. Streuung von Licht.

Im Rahmen seiner grundlegenden Untersuchungen über die Lichtstreuung hat DEBYE [*39*] gezeigt, daß die von einem Fadenknäuel zu erwartende Streukurve, eine genügende Größe des Knäuels vorausgesetzt, in erster Näherung einen GAUSSschen Verlauf zeigt, wobei die Breite der Kurve wieder antibat mit der Größe des Knäuels, also dem Endpunktsabstand, geht.

Wir haben bei den starren Molekülen davon gesprochen, daß der GAUSSsche Verlauf bei Abweichungen von der Kugelgestalt im äußeren Teil modifiziert wird. Dem statistischen Knäuel entspricht nun ebenfalls eine charakteristische Modifikation der Streukurve im äußeren Teil, und zwar nach den Erkenntnissen von DEBYE ein Verlauf gemäß $1/\vartheta^2$.

Ähnlich wie wir das bei der Lichtstreuung an korpuskularen Molekülen besprochen haben, kann man auch hier aus dem Intensitätsverhältnis der Streuung z. B. bei 45 und 135°, also aus der Schnelligkeit des Abfalls auf die Knäuelgröße d_K bzw. den Endpunktabstand $\sqrt{\overline{r^2}}$ schließen, wobei die Extrapolation auf die Konzentration null schon vorher vorgenommen werden muß. Kennt man nun den Endpunktsabstand, so gelangt man mittels (9b) unmittelbar zum statistischen Fadenelement — vorausgesetzt, daß ein einfaches geknäueltes Fadenmolekül ohne Verzweigung vorliegt.

In den letzten Jahren wurde eine verfeinerte, über den DEBYEschen Ansatz hinausgehende Theorie der Lichtstreuung entwickelt, und zwar in etwas verschiedener Weise von J. J. HERMANS und ULLMAN [*40*] einerseits und PETERLIN [*41*] andererseits. Beide Rechnungen basieren auf der *Persistenzstatistik* und schließen sich auch an die Streutheorie an, welche im Arbeitskreis des Verfassers unter Zugrundelegung der Persistenzstatistik für die Streuung von Röntgenstrahlen gegeben worden war. (Vgl. den nächsten Abschnitt III.) PETERLIN hat seine Ansätze an Lösungen von Thymonucleinsäure experimentell verifiziert, einer Art von Fadenmolekülen, die zufolge ihrer gestreckten Gestalt eine Berücksichtigung der richtigen Form auch noch in Bereichen der Lichtwellenlänge notwendig machen.

Weitere Messungen der Lichtstreuung an Fadenmolekülen haben in ihren bekannten Arbeiten DOTY, STEIN, STEINER, ZIMM, MARK, OSTER, BADGER [*42*], SCHULZ [*43*] u. a. durchgeführt. Beim Vergleich mit den Ergebnissen anderer Methoden haben sich im einzelnen manche Diskrepanzen ergeben. Unverzweigte Moleküle vorausgesetzt, dürfte wohl in solchen Fällen der Lichtstreuung der Vorzug zu geben sein, weil die Theorien der anderen Verfahren (Viskosimetrie, Strömungsdoppelbrechung) in höherem Maße mit idealisierenden Annahmen belastet sind; dies gibt sich z. B. auch daran zu erkennen, daß die verschiedenen Viskositätstheorien merklich unterschiedliche Auswertungsergebnisse liefern.

Ein hinsichtlich des Vergleichs mit anderen Methoden sehr aufschlußreiches Beispiel einer Lichtstreuungsmessung ist die Untersuchung von G. V. SCHULZ [*43*] und Mitarbeitern an Lösungen des Polymethacrylsäuremethylesters. Diese Substanz eignet sich für Standarduntersuchungen besonders gut, weil ihre praktisch unverzweigte Struktur als sichergestellt gelten

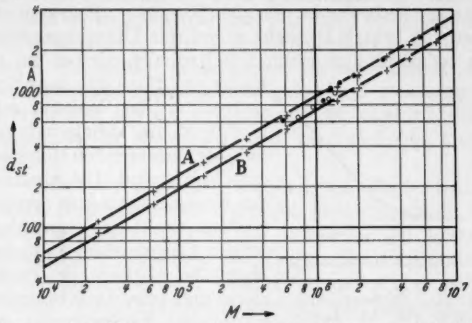


Fig. 24. Knäueldurchmesser d_{st} in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bei Polymethacrylsäuremethylestern in Aceton, nach verschiedenen Methoden berechnet. Aus der Lichtstreuung: ● Messungen nach CANTOW und ○ BISCHOFF. Aus der Viskosität:]+ Messungen nach SCHULZ und MEYERHOFF. Die Punkte auf Kurve A sind nach der Theorie von KIRKWOOD und RISEMAN, die Punkte auf Kurve B nach DEBYE und BUECHE gewonnen.

kann. In der aus dieser Arbeit entnommenen Fig. 24 sind für verschiedene Fraktionen in doppeltlogarithmischer Auftragung die aus der Lichtstreuung und aus der Viskosität berechneten Endpunktsabstände d_{st} in Abhängigkeit von dem nach anderen Methoden bestimmten Molekulargewicht dargestellt. Wie man sieht, besteht zwar ein Unterschied in den Zahlenwerten zwischen den aus Lichtstreuung und Viskosität berechneten Werten, aber beide Methoden liefern dieselbe Neigung der Kurve, aus welcher wir die Beziehung

$$d_{st} \sim M^{0,58}$$

entnehmen. Es würde zu weit führen, in die Diskussion der Abweichung von der theoretisch zu erwartenden Abhängigkeit nach $M^{0,5}$ einzugehen. Bemerkenswert ist jedenfalls die Übereinstimmung des Exponenten für beide Verfahren, was die Vermutung nahe legt, daß manche Komplikation bei weniger klaren Fällen auf Verzweigungen zurückzuführen ist.

III. Streuung von Röntgenstrahlen unter kleinen Winkeln [*15*].

Wenn beim sichtbaren Licht der GAUSSsche und der $1/\vartheta^2$-Bereich (die in Wahrheit natürlich kontinuierlich ineinander übergehen) im allgemeinen den ganzen Streubereich von 180° erfüllen, so sind sie bei der mehrtausendfach kürzeren Wellenlänge des Röntgenlichtes auf den Bruchteil eines Bogengrades zusammengedrängt.

Die viel feinere Sonde der Röntgenwelle gestattet nun auch einen dritten, ganz außen gelegenen Streubereich zu erkennen, der der Anordnung in kleineren Bezirken des Fadenmoleküls zuzuordnen ist. Zu je

kürzeren Ausschnitten des Moleküls wir übergehen, um so mehr nähern sich diese einer Geraden. Es ist daher von vornherein plausibel, daß die Streukurve des Knäuelmoleküls bei verhältnismäßig großen Winkeln mehr und mehr in die Streukurve eines „Gases aus Nadeln" übergehen wird. Ein solches besitzt aber einen Streuverlauf gemäß $1/\vartheta$. Die exakte Berechnung zeigt nun tatsächlich, daß sich dem DEBYEschen $1/\vartheta^2$-Bereich nach außen noch ein dritter $1/\vartheta$-Bereich anschließt [*44*]. Multipliziert man die Streukurve mit ϑ^2, so wird daher aus dem $1/\vartheta^2$-Bereich eine Horizontale, aus dem $1/\vartheta$-Bereich eine ansteigende und in ihrer Verlängerung nach links durch den Ursprung verlaufende Gerade (Fig. 25). Extrapoliert man die beiden Bereiche gegen das Übergangsgebiet zu, so erhält man einen Schnittpunkt, der bei um so kleineren Winkeln liegt, je gestreckter das Molekül ist, je länger die annähernd geradlinig verlaufenden Molekülausschnitte sind. Die Abszisse des Übergangspunktes gestattet dann, exakt die Kennzahlen für den Verknäuelungsgrad des Moleküls, nämlich die Persistenzlänge bzw. das KUHNsche statistische Fadenelement zu entnehmen. Es gilt

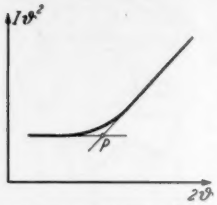


Fig. 25. Mittlerer und äußerer Teil der Streukurve eines Fadenmoleküls, multipliziert mit ϑ^2. (Nach POROD.)

$$a = \frac{0{,}245}{\vartheta^*}\ \text{Å},$$

wenn ϑ^* den halben Ablenkungswinkel des Übergangspunktes P bedeutet, oder

$$a = \frac{1}{\pi} D^*\ \text{Å},$$

wo D^* der entsprechende BRAGGsche Netzebenenabstand ist. Diese Möglichkeit, mittels der Kleinwinkelstreuung die Verknäuelung *unmittelbar* zu messen, ist von grundsätzlicher Bedeutung. Alle anderen Methoden gestatten nur ihre indirekte Berechnung auf dem Umwege über die Größe des Knäuels als Ganzes oder den mittleren Endpunktsabstand, wobei aber die die Größe des ganzen Knäuels vermindernden Wirkungen der Verknäuelung und Verzweigung kaum unterschieden werden können. Die Lichtstreuung kann diesen $1/\vartheta$-Bereich, der selbst im Röntgenkleinwinkeldiagramm verhältnismäßig weit außen liegt, im allgemeinen nicht erfassen, so daß die Röntgenmethode tatsächlich eine einzigartige Schlüsselstellung zur einwandfreien Aufklärung der Gestalt von Fadenmolekülen besitzt. Die experimentellen Schwierigkeiten sind allerdings groß, und es liegen derzeit noch nicht viele Messungen vor. Immerhin kann auf Ergebnisse an Polyvinylbromid [*44*] und an Nitrocellulose [*44*], [*45*] verwiesen werden. Am Polyvinylbromid wurde eine Persistenzlänge von $a = 12{,}5$ Å erhalten, bei Nitrocellulose $a \approx (1/\pi) \cdot 240$ Å ≈ 76 Å (Fig. 26). Der erste Wert stimmt recht gut mit den aus Strömungsdoppelbrechungsmessungen und Viskositätsmessungen errechneten statistischen Fadenelementen überein, beim zweiten Beispiel ist aber der mit der Röntgenmethode erhaltene Wert viel kleiner als der nach den anderen Verfahren berechnete. Da die mit der Röntgenmethode bestimmte Nahstatistik kaum angezweifelt werden kann, entspricht offenbar die Fernstatistik nicht genau der Irrflugvorstellung. Dafür wären verschiedene Deutungen möglich, wovon eine der oben erwähnte Effekt des Eigenvolumens ist.

Die besprochene Bestimmung der Persistenzlänge aus der Lage des Übergangsbereiches zwischen dem $1/\vartheta$- und $1/\vartheta^2$-Verlauf erfährt nach der erwähnten Arbeit von PETERLIN [*42*] eine Modifikation, wenn die gestreckte Länge L der Kette kein genügend hohes Vielfaches der Persistenzlänge a ist, weil dann der $1/\vartheta^2$-Bereich weitgehend verschwindet, also der $1/\vartheta$-Verlauf mehr oder weniger in einen GAUSSschen Bereich übergeht, der bei der kurzen Kette aber auch seinerseits nicht voll ausgebildet ist. Diese Aussage verlangt volle Berücksichtigung bei der Lichtstreuung,

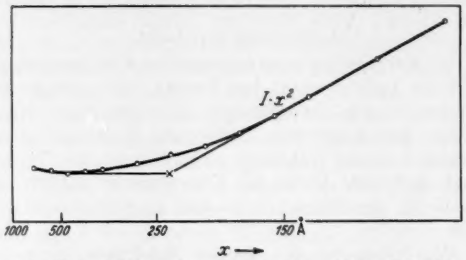


Fig. 26. Kleinwinkelstreukurve einer 8 %igen Nitrocelluloselösung, durchmultipliziert mit x^2. (Nach KRATKY und SEMBACH.)

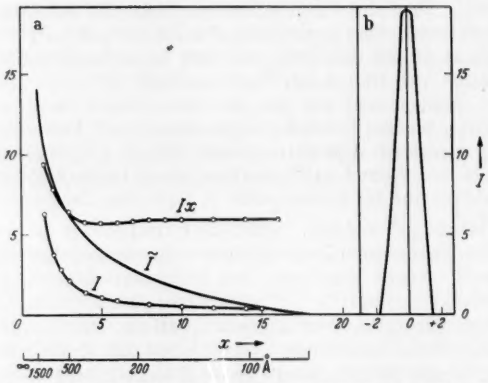


Fig. 27a u. b. Zur Kleinwinkeluntersuchung von nativem Seidengel. a Kurven I und Ix; b Primärstrahl. (Nach KRATKY, SEKORA und PILZ.)

wo man das Verhalten auf die Konzentration null extrapoliert. Bei den verhältnismäßig konzentrierten Lösungen, welche der Röntgenmessung zugeführt werden, hat es aber zweifellos gerade im Falle gestreckter, also sehr ausgedehnter Moleküle nicht mehr viel Sinn, von kinetisch unabhängigen Einzelmolekülen zu sprechen; vielmehr wird das Gel, in welchem die Moleküle zu einer Einheit verfilzt sind, sicher richtiger als ein unendlich großes Molekül zu betrachten sein. Die experimentellen, an Nitrocelluloselösungen gewonnenen Kurven lassen auch klar den Knick als Übergang zwischen einem $1/\vartheta$- und $1/\vartheta^2$-Bereich erkennen, obwohl die Moleküle im Sinne von PETERLIN viel zu kurz wären, um als Einzelteilchen ein entsprechendes Verhalten zeigen zu können.

Wie experimentelle Streukurven an noch konzentrierteren Nitrocelluloselösungen erkennen lassen, findet innerhalb des Übergangspunktes noch einmal ein Anstieg in der $(I \cdot \vartheta^2)$-Kurve statt (Fig. 26 zeigt diesen Effekt nur schwach angedeutet), wofür die Theorie

der Streuung des Einzelmoleküls keine Erklärung gibt. Es liegt die Annahme nahe, daß die gegenseitige Durchdringung der Moleküle zu weiträumigen Dichteschwankungen führt, die bei kleinen Winkeln einen solchen Intensitätsanstieg verständlich machen würden.

Besonders hingewiesen sei schließlich auf die Möglichkeit, aus der Absolutintensität der Kleinwinkelstreuung [*16*] die Masse des Fadenmoleküls pro Längeneinheit (exakter ausgedrückt: die Zahl der Überschußelektronen) festzustellen. Damit eröffnet sich ein Weg, den Assoziationsgrad zu bestimmen. Solche Messungen führten sowohl bei Polyvinylchlorid [*46*] als auch bei Nitrocellulose [*45*] innerhalb der Fehlergrenze auf Einzelmoleküle.

Auch Fragen einer regelmäßigen Molekülfaltung können auf diesem Wege behandelt werden. Die erste Messung dieser Art ist an nativem Seidengel geglückt. Die in Fig. 27 dargestellte Streukurve zeigt einen sehr gut ausgeprägten $1/\vartheta$-Bereich, aus dessen Absolutintensität jene Länge berechnet werden kann, auf welche ein Aminosäurerest entfällt. Dafür ist die Beziehung zuständig [*46*], [*47*]:

$$l = \frac{P_0 \cdot D \cdot n^2 c}{K \cdot \lim\,(I \cdot x)\; M r p}.$$

Die Zeichen haben folgende Bedeutung:

P_0 ist die Fläche des Primärstrahlquerschnittes im gleichen Maßstab, in welchem die Streukurve dargestellt ist, umgerechnet auf gleiche Belichtungszeit.

n ist die Zahl der Überschußelektronen pro Grundbaustein, d.h. die Zahl der Elektronen im Grundbaustein minus der Zahl der im verdrängten Lösungsmittelvolumen enthaltenen Elektronen. Der Berechnung wurde die Annahme eines Glyzylalaninpolypeptids zugrunde gelegt, womit auch das Grundmolekulargewicht M bestimmt ist.

$\lim\limits_{c \to 0} (I \cdot x)$ ist der Grenzwert der mit der Abszisse durchmultiplizierten Streukurve,

r bedeutet den Abstand des Films vom Präparat, p die Vergrößerung der Photometerkurve und K eine Konstante vom Zahlenwert 895.

Es ergibt sich beim erwähnten Beispiel für die Länge des Aminosäurerestes ein Wert von 1,37 Å, der innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von der PAULINGschen α-Helix geforderten von 1,45 bis 1,50 Å übereinstimmt. Dies ist wohl der erste Fall der direkten Messung der Längenstreckung der α-Form eines Faserproteins. Darüber hinaus lehrt das Ergebnis, daß Seidenfibroin in Lösung fähig ist, in Form von Einzelketten mit der α-Konfiguration zu existieren. Offenbar ist dieser Zustand aber nicht stabil, denn es findet ein Übergang in einen Typus statt, der nur unter Annahme korpuskularer Teilchen gedeutet werden kann. In welcher Beziehung diese zu den im renaturierten Gel gefundenen stäbchenförmigen Teilchen stehen, ist noch nicht endgültig geklärt.

Wenn mithin die direkte Messung der Massenbelegung des Fadens sowie der Gestalt in kleinen Bereichen als besondere Stärke der Kleinwinkelmethode angesehen werden darf, so macht es andererseits bisher noch große experimentelle Schwierigkeiten, wenn man aus dem innersten Teil der Streukurve die Dimension des Knäuels als Ganzes entnehmen will. Es ist dann notwendig, äußerst verdünnte Lösungen zu untersuchen, was zu unangenehm langen Belichtungszeiten führt. Außerdem rücken die Messungen dann in den Bereich extrem kleiner Streuwinkel, wo beim heutigen Stand der Technik die Streuintensität noch schwer genügend genau erfaßt werden kann. Da aber gerade dieser Bereich sehr gut bei der Lichtstreuung zugänglich ist, ergänzen sich mithin die beiden Verfahren in sehr glücklicher Weise.

Es ist ferner besonders hervorzuheben, daß diese Kombination einen Weg eröffnet, um ein sehr wichtiges Anliegen der makromolekularen Forschung zu erfüllen, nämlich die Bestimmung des Verzweigungsgrades. Kennt man nämlich aus Kleinwinkelmessungen die Persistenzlänge a bzw. das statistische Fadenelement A, so kann man aus (9b), also im Sinne der Irrflugvorstellung, den Endpunktsabstand (und damit die Knäuelgröße) ausrechnen. Ist der mittels der Lichtstreuung experimentell gefundene gleich groß, so wird man auf ein unverzweigtes Molekül schließen dürfen; ist er kleiner, so sind Verzweigungen anzunehmen.

Wenn von den eben aufgezeigten Möglichkeiten bisher auch noch kein Gebrauch gemacht wurde, so ist es angesichts des großen Interesses der makromolekularen Forschung für Fragen der Gestalt und Verzweigung gar nicht zweifelhaft, daß wir in naher Zukunft über derartige Messungen verfügen werden.

Literatur.

Die mit einem Sternchen (*) versehenen Arbeiten bieten zusammenfassende Darstellungen.

*[*1*] STAUDINGER, H.: Organische Kolloidchemie. Braunschweig: F. Vieweg 1941. — *[*2*] THE SVEDBERG u. K. O. PEDERSEN: Die Ultrazentrifuge. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1940. — *[*3*] MEYER, K. H., u. H. MARK: Makromolekulare Chemie. Leipzig: Geest & Portig 1950. — *[*4*] Die Physik der Hochpolymeren; besonders Bd. II: Das Makromolekül in Lösung, herausgeg. von H. A. STUART. Berlin: Springer 1953. — *[*5*] EDSALL, J. T., u. W. D. DANDLIKER: Fortschr. chem. Forsch. **2**, 1 (1951). — MARK, H.: Frontier in Chem. **5**, 121 (1948). — [*6*] PUTZEYS, P., and J. BROSTEAUX: Trans. Faraday Soc. **31**, 1414 (1935.) — [*7*] DEBYE, P.: J. Appl. Physics **15**, 338 (1944). — J. Physic. Colloid Chem. **51**, 18 (1947). — [*8*] DOBRY, A.: J. Chim. physique **32**, 51 (1935). — [*9*] EDSALL, J. T., H. EDELHOCH, R. LONTIE and P. R. MORRISON: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4641 (1951). — [*10*] OSTER, G., P. M. DOTY and B. H. ZIMM: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1193 (1947). — [*11*] MOMMERTS, W. F. H. N.: Fererat. Proc. **9**, 207 (1950). — [*12*] PORTZEHL, H.: Z. Naturforsch. **5b**, 75 (1950). — [*13*] JORDAN, W. K., and G. OSTER: Science [Lancaster, Pa.] **108**, 188 (1948). — [*14*] PORTZEHL, H., G. SCHRAMM u. H. H. WEBER: Z. Naturforsch. **5b**, 61 (1950). — *[*15*] KRATKY, O.: Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 193 (1953). — KRATKY, O., u. G. POROD: Physik der Hochpolymeren, Bd. II, S. 515, herausgeg. von H. A. STUART. Berlin: Springer 1953. — HOSEMANN, R.: Ergebn. exakt Naturwiss. **24**, 142 (1951). — JUDOWITCH, K. L.: American Crystallographic Association, Bibliography of Small Angle X-Ray Scattering 1952. — [*16*] KRATKY, O., G. POROD u. L. KAHOVEC: Z. Elektrochem. **55**, 53 (1951). — [*17*] GUINIER, A.: C. R. Acad. Sci. Paris **204**, 1115 (1935). — Ann. Physique **12**, 161 (1939). — [*18*] KRATKY, O., u. A. SEKORA: Naturwiss. **31**, 46 (1943). — [*19*] KRATKY, O.: Mh. Chem. **76**, 325 (1947). — J. Polymer Sci. **3**, 195 (1948). — [*20*] SHULL, C. G., u. ROESS: J. Appl. Physics **18**, 308 (1947). — [*21*] KRATKY, O., u. G. POROD: Acta physica Austriaca **2**, 133 (1948). — [*22*] POROD, G.: Acta physica Austriaca **2**, 255 (1948). — Z. Naturforsch. **4a**, 401 (1948). — [*23*] POROD, G.: Kolloid-Z. **124**, 83 (1951); **125**, 51 (1952). — [*24*] RILEY, D. P.: Brit. Sci. News **3**, 7 (1950). — RILEY, D. P., and D. HERBERT: Biochim. et Biophysica Acta **4**, 374 (1950). — [*25*] RITLAND, H. N.: P. KAESBERG and W. W. BEEMAN: J. Chem. Physics **18**, 1237 (1950). — [*26*] KRATKY, O., G. POROD, A. SEKORA und B. PALETTA: J. Polymer Sci. (im Druck). — [*27*] KRATKY, O., G. POROD, E. SCHAUENSTEIN u. A. SEKORA: Mh. Chem. **85**, 461 (1954). — KRATKY, O., G. POROD u. A. SEKORA: Mh. Chem. **85**, 1276 (1954). — [*28*] KRATKY, O.: Z. Elektrochem. **58**, 49 (1954). — KRATKY, O., u. A. SEKORA: Mh. Chem. **85**, 660 (1954). — [*29*] SIGNER, R., u. P. v. TAVEL: Helv. chim. Acta **21**, 535 (1938). — MOSIMANN, H.: Helv. chim. Acta **26**, 61 (1942). —

*[30] KUHN, W.: Experentia [Basel] 1, 1 (1945); ferner sei auf die zahlreichen, in den letzten 15 Jahren insbesondere in den Helv. chim. Acta erschienenen Arbeiten von W. KUHN und H. KUHN verwiesen. — [31] POROD, G.: Mh. Chem. 80, 251 (1949). — KRATKY, O., u. G. POROD: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68, 1106 (1949). — POROD, G.: J. Polymer Sci. 10, 157 (1953). — [32] KUHN, H.: J. Colloid Sci. 5, 331 (1950). — KUHN, A., and W. KUHN: J. Polymer Sci. 5, 519 (1950); 9, 1 (1952). — KUHN, H., F. MONING u. W. KUHN: Helv. chim. Acta 34, 731 (1953). — [33] FLORY, P. J.: J. Chem. Physics 17, 303 (1949). — HERMANS, J. J.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 220 (1950). — J. Chem. Physics 20, 1360 (1952). — HADWIGER, H.: Makromolekulare Chem. 5, 148 (1951). — FRISCH, COLLINS and FRIEDMAN: J. Chem. Physics 19, 1402 (1951). — [34] KUHN, H.: Experientia [Basel] 1, 28 (1945). — Helv. chim. Acta 31, 1677 (1948). — DANIELS, E. H.: Proc. Cambridge Philos. Soc. 37, 244 (1941). — HOLLINGSWORTH, C. A.: J. Chem. Physics 16, 544 (1948); 17, 91 (1949). — [35] KUHN, W.: Helv. chim. Acta 32, 735 (1949). — [36] SADRON, CH.: J. Polymer Sci. 3, 812 (1948). — J. Chim. Physics 44, 22 (1949). — CERF, R.: C. R. Acad. Sci. Paris 226, 1586 (1948); 227, 221 (1948); 230, 81 (1950). — J. Chim. Physics 48, 6, 59, 85 (1951). — CERF, R., and H. A. SCHERAGAN: Chem. Reviens 51, 185 (1952). — [37] DEBYE, P., and A. M. BUECHE: J. Chem. Physics 16, 573 (1948). — [38] BRINKMAN, H. C.: Physica 13, 447 (1947). — Proc. Int. Rheol. Congress, Scheveningen 1948, S. 58. — Appl. Sci. Res. 2, 190 (1949). — [39] DEBYE, P.: J. Appl. Physics 15, 338 (1944); 17, 392 (1946). — J. Physic. Colloid Chem. 51, 18 (1947). — [40] HERMANS, J. J., u. R. ULLMAN: Physica 48, 951 (1952). — [41] PETERLIN, A.: Makromolekulare Chem. 9, 244 (1952). — J. Polymer Sci. 10, 425 (1953). — [42] DOTY, P. M., B. H. ZIMM and H. MARK: J. Chem. Physics 13, 159 (1945). — STEIN, R. S., and P. DOTY: J. Amer. Chem. Soc. 68, 159 (1946). — BADGER, R. M., and R. H. BLACHER: J. Physic. Colloid Chem. 53, 1057 (1949). — ZIMM, B. H.: J. Chem. Physics 16, 1093, 1099 (1948). — ZIMM, B. H., R. S. STEIN and P. DOTY: Polymer Bull. 1, 90 (1945). — OSTER, G.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68, 826 (1949). — [43] SCHULZ, G. V., H. J. CANTOW and G. MAYERHOFF: J. Polymer Sci. 10, 79 (1952). — [44] KRATKY, O., u. G. POROD: Recueil Trav. chim. Bays-Bas 68, 1106 (1949). — POROD, G.: J. Polymer Sci. 10, 157 (1953). — [45] KRATKY, O., u. H. SEMBACH: Makromol. Chem. (im Druck). — [46] KRATKY, O., u. G. POROD: In Physik der Hochpolymeren, Bd. II, S. 515, herausgeg. von H. A. STUART. Berlin: Springer 1953. — [47] KRATKY, O., A. SEKORA u. I. PILZ: Z. Naturforsch. 9b, 803 (1954).

Institut für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität, Graz.

Eingegangen am 17. Februar 1955.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich.

Zur Frage der elektrostatischen Aufladung strömender Flüssigkeiten.

Die Ursachen der elektrostatischen Aufladung fester und flüssiger Dielektrika sind trotz Vorliegens eines ziemlich umfangreichen Versuchsmaterials[1]) noch ungeklärt. Insbesondere die Aufladung strömender, isolierender Flüssigkeiten mit niedriger Dielektrizitätskonstante besitzt großes Interesse. Dabei ergibt sich die Frage, ob die Aufladungsfähigkeit eine Eigenschaft des verwendeten Stoffes ist oder ob sie wesentlich durch Verunreinigungen bedingt wird.

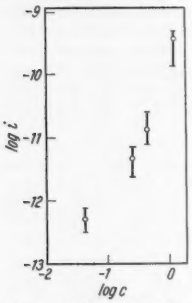


Fig. 1. Elektrostatische Aufladung von n-Heptan als Funktion des Äthanolzusatzes. (c in Mol/Liter, i in Ampere.)

Die Aufladungsversuche zur Beantwortung dieser Frage wurden in einem gegen die Außenluft vollkommen abgeschlossenen System durchgeführt, um den Zutritt von Wasser und Sauerstoff zu verhindern. Die Flüssigkeit wurde mit reinstem, trockenem Stickstoff aus einem Glasgefäß in ein zweites, gleiches Gefäß gedrückt und floß hierbei durch eine 25 cm lange Platinkapillare von 0,15 cm lichter Weite. Eine Platinkapillare wurde nach Vorversuchen mit Messingkapillaren verwendet, um durch oxydierende Behandlung stets eine frische Metalloberfläche herstellen zu können. Die Pt-Kapillare war gegen die Glasgefäße und gegen Erde hochisoliert ($R_I > 10^{14}\,\Omega$). Die der Flüssigkeitsladung entgegengesetzt gleiche Ladung floß über einen Hochohmwiderstand ($10^9\,\Omega < R < 10^{12}\,\Omega$) zur Erde ab, wobei die Messung der Spannung der Pt-Kapillare eine direkte Bestimmung des Aufladungsstromes ermöglichte[2]). Zur Messung der Spannungen ($10^{-4}\,\mathrm{V} < U < 10^{-1}\,\mathrm{V}$) wurde ein Meßverstärker FH 408 der Firma Friesecke und Hoepfner verwendet. Die Messungen mit der beschriebenen Anordnung ergaben:

1. Reinstes, insbesondere von Wasser und sonstigen polaren Substanzen freies n-Heptan (elektrische Leitfähigkeit $\varkappa < 10^{-17}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$) zeigt beim Strömen unter einem Überdruck von 0,5 kpcm^{-2} keine meßbaren Aufladungen mehr, und zwar werden die Aufladungsströme kleiner als 10^{-14} Amp. Kleinere Ströme als 10^{-14} Amp konnten wegen Isolationsschwierigkeiten nicht mehr gemessen werden. Auch die Aufladung anderer Flüssigkeiten nimmt durch Reinigung — z. B. Destillation oder Anlegen eines elektrischen Feldes — mit der Leitfähigkeit ab.

Dieses Resultat scheint verallgemeinerungsfähig zu sein, da bei verschwindender Leitfähigkeit die Zeit zum Aufbau einer Raumladung (d. h. der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche Metall—Flüssigkeit, die für die Aufladung verantwortlich gemacht wird) unendlich groß werden muß.

2. Setzt man dem hochgereinigten n-Heptan geringe Mengen polarer Substanzen zu, so steigt die Aufladung mit der Konzentration an, bis oberhalb einer vom Zusatzstoff abhängigen Grenze die Aufladung wegen zu großer Leitfähigkeit wieder abnimmt. Dieses Verhalten wird am Beispiel des Systems n-Heptan-Äthanol in Fig. 1 dargestellt. Das n-Heptan-Äthanol-Gemisch lädt sich bei Benutzung einer Pt-Kapillare stets positiv auf.

Die Versuche von GILL[3]), der bei steigendem Alkoholzusatz eine Vorzeichenumkehr feststellte, sind offenbar mit nicht genügend gereinigten Substanzen durchgeführt worden. GILL beobachtete bei Verwendung eines Aluminium-Rohres zunächst die von den Verunreinigungen in seinem Benzin herrührenden Aufladungen mit positivem Vorzeichen, bis die durch den zugesetzten Alkohol hervorgerufene negative Aufladung diese ausglich und schließlich übertraf. Zu Beginn der eigenen Arbeiten wurde am System Messingrohr—Waschbenzin 110/120—Äthanol die Messung der Aufladung als Funktion der Konzentration vorgenommen und ein Verlauf gefunden, der auch hinsichtlich des Vorzeichens mit dem von GILL gemessenen übereinstimmte.

In der Tabelle 1 sind weitere Ergebnisse unter Verwendung anderer Zusatzstoffe dargestellt. Hierbei ist c die Konzentration des Zusatzstoffes in Mol/Liter, $\varkappa$ die elektrische Leitfähigkeit und i der Aufladestrom.

Tabelle 1. *Elektrostatische Aufladung von n-Heptan mit Zusatzstoffen.*

Zugesetzte Substanz	C [Mol/Liter]	$\varkappa$ [$\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$]	i [Amp]
Essigsäurebutylester . .	0,1	$3 \cdot 10^{-16}$	$+4 \cdot 10^{-13}$
Äthylalkohol	0,1	$6 \cdot 10^{-16}$	$+2 \cdot 10^{-12}$
Äthylamin	0,1	$3 \cdot 10^{-15}$	$-6 \cdot 10^{-12}$
Essigsäure	0,1	$1 \cdot 10^{-16}$	$+2 \cdot 10^{-12}$
Stearinsäurebutylester .	0,006	$1 \cdot 10^{-17}$	$+2 \cdot 10^{-12}$
Octadecanol	0,007	$7 \cdot 10^{-17}$	$+8 \cdot 10^{-13}$
Octadecylamin	0,004	$1 \cdot 10^{-14}$	$-5 \cdot 10^{-10}$
Stearinsäure	0,021	$4 \cdot 10^{-16}$	$+4 \cdot 10^{-12}$

3. Es ist als wahrscheinlich anzunehmen, daß auch die Aufladung technischer Flüssigkeiten wie Benzin, Benzol, Äther usw. auf polaren Verunreinigungen beruht. Als Quelle für Verunreinigungen des technisch besonders wichtigen Benzins kommen einmal Schwefel- und Stickstoffverbindungen,

zum anderen Folgeprodukte der Kohlenwasserstoffoxydation in Frage. Diese Probleme werden daher weiter untersucht.

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig und Berlin.

B. HAMPEL.

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule, Braunschweig.

H. LUTHER.

Eingegangen am 21. Februar 1955.

[1]) *Static Electrification:* A Symposium held by the Institute of Physics, London 25.—27. März 1953. Brit. J. Appl. Physics, Suppl. 2. — FREYTAG, H.: Raumexplosionen durch statische Elektrizität. Weinheim u. Berlin: Verlag Chemie 1949. — HARPER, W. R.: Proc. Roy. Soc. [London] **205**, 83 (1951).

[2]) Bei Messingkapillaren ergab sich in der Regel das entgegengesetzte Vorzeichen wie bei Platin.

[3]) GILL, E. W. B.: Nature [London] **173**, 398 (1954).

Chromosome Number of Human Cancerous Cervix Uteri.

The difficulty in handling the chromosomes of the human cancerous tissues has apparently prevented the workers to gather an extensive data on the chromosome numbers in the said tissues. With an improved technique[1]) we have largely been able to overcome the difficulty. This is a brief account of my result of a count of the chromosome number of 1,011 nuclei from 29 cases of human cancerous cervix uteri (Table 1).

Table 1. *Summary of the data of chromosome number in twenty-nine cases of human cancerous cervix uteri.*

No. of cases	Nuclei studied	Modal range	Nuclei within modal range	Frequency peak (average)
9	317	36—47	79 %	42
2	83	43—54	69 %	48
5	131	49—60	69 %	58
9	395	61—72	45 %	68
4	85	73—84	55 %	76

Although there is a wide range in the distribution of chromosome numbers in different cancerous cells of a patient, it will be clear from the table that large number of cells of a particular patient have their chromosome numbers distributed within a short range which has been termed here as the modal range. Thus we are able to characterize the cancer tissue of a particular patient by the characteristic manner of the distribution of the chromosome numbers of its cells.

Recent microspectrophotometric study[2]) indicates that the mean amount of DNA per nucleus varies in the different patients suffering from the same type of cancer. Our result derives support from the above data[2]) because it is now known that the DNA content of cells is directly proportional to the number of chromosomes they contain. Unpublished observation of mine on the chromosome number of the cells of the human normal cervix tissues has shown that the number varies rather widely in the different cells. It will, therefore, be reasonable to believe that some cells in the normal tissue may undergo a mutational change giving rise to cancer and start to divide ceaselessly and, at the origin, the number of chromosomes of the mutated cell may be different in the different patients. Naturally, this will give rise to a cell population which will be different in different cases. In the present data, we do not see that all the cells in a particular case have the same number of chromosomes but have a characteristic frequency distribution with a peak within a narrow range. This variation can be understood if we consider the common occurrence of the mitotic abnormalities in the cancerous tissues which may lead to disturb the original number.

I am indebted to Dr. S. P. RAY-CHAUDHURI of the University of Calcutta, for his suggestions and to Dr. SUBODH MITRA, Director of our hospital for his kind interest.

Cytological Laboratory, Chittaranjan Cancer Hospital, Calcutta-26 (India).

G. K. MANNA.

Eingegangen am 12. April 1955.

[1]) MANNA, G. K., and S. P. RAY-CHAUDHURI: Proc. 40th Ind. Sci. Cong. Part III, p. 181. 1953.

[2]) LEUCHTENBERGER, C., G. KLEIN and E. KLEIN: Amer. J. Pathol. **30**, 65 (1954).

Zum Mechanismus der überthermischen kosmischen Radiofrequenzstrahlung.

In einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung war auf die Bedeutung der Ladungstrennung bei Strömungen in kosmischen ionisierten Gasen für die überthermische Radioemission hingewiesen worden[1]). Um die Größenordnung einer vorkommenden Ladungstrennung abzuschätzen, waren für ebene, quasistationäre „Schallwellen" Rechnungen durchgeführt worden, die zeigen, daß für eine der beiden möglichen Schallarten, nämlich den „Elektronenschall" bei Elektronentemperaturen $\lesssim 10^{6}$° K außerordentlich hohe Elektronenverdichtungen bei praktisch vollständiger Ladungstrennung möglich sind. Die natürliche Frequenz solcher anharmonischer Schallwellen ist die Plasmafrequenz. Jedoch sind ebene longitudinale Wellen bekanntermaßen nicht mit Magnetfeldern und daher auch nicht mit elektromagnetischer Strahlung verknüpft. Dies ändert sich sofort, wenn sich Longitudinalwellen senkrecht (allgemeiner schräg) zu einer allgemeinen *Driftbewegung* des Plasmas ausbreiten. Die mit der Driftgeschwindigkeit und der Wellengeschwindigkeit transportierten Raumladungsgebiete bedeuten einen transversalen Wechselstrom und ergeben damit unmittelbar eine elektromagnetische Plasmawelle, die sich längs der Schallwellenrichtung ausbreitet. Die so entstehenden elektromagnetischen Transversalfelder üben natürlich wieder eine Rückwirkung auf die transversale und longitudinale Elektronenbewegung aus, während die Rückwirkung auf die Ionen bei der in Rede stehenden Elektronenplasmafrequenz praktisch verschwindet ebenso wie ihre Longitudinalbewegung. Es ergibt sich so eine gekoppelte, elektromagnetische Transversal- und Longitudinalwelle, die sich bei der Plasmafrequenz im Gegensatz zu bisher bekannten rein transversalen oder rein longitudinalen Wellentypen mit *endlichem Brechungsindex n* ausbreiten kann*). Der Strahlungsstrom, der nach diesem einfachen, keine statischen Magnetfelder erfordernden Mechanismus zustande kommt, ergibt sich am Orte der Entstehung zu ungefähr $N_0 \frac{1}{2} m \bar{v}^2 c/n^3 \times (1 - 1/d)^2$, worin N_0 die Ruhedichte, m die Masse, d die relative Verdichtungsamplitude der Elektronen, $\bar{v}$ die Drift- und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten.

Besonders wirksam wird der Mechanismus dann, wenn die Driftgeschwindigkeit in die Größenordnung der Elektronenschallgeschwindigkeit kommt (n wird dann $\gtrsim 1$). Tatsächlich zeigen die bekannten kosmischen Strahlungsquellen das Vorhandensein von Strömungsgeschwindigkeiten der Größenordnung 1000 km/sec, was der Schallgeschwindigkeit bei einer Elektronentemperatur T_e von 40000° K entspricht. Setzt man für die Longitudinalgeschwindigkeitsamplitude der Elektronen $c/n\,(1 - 1/d)$ ebenfalls die Schallgeschwindigkeit an, so ergeben sich für die Größenordnung des Strahlungsstromes eines im allgemeinsten Fall mit der Geschwindigkeit $\bar{v}$ turbulent strömenden *kompressiblen* Plasmas am Ursprungsort die einfachen Ausdrücke $(N_0 m/c)\,\bar{v}^4$ oder $(N_0/mc)\,(k\,T_e)^2$ (k = BOLTZMANN-Konstante). Die damit gegebenen Strahlungsströme reichen vollständig aus, um die beobachteten Intensitäten ohne Annahme unplausibel hoher Temperaturen zu erklären.

Der obige Ansatz für die Longitudinalgeschwindigkeit führt zu recht kleinen Dichteschwankungen. Aus der Tatsache jedoch, daß gelegentlich bei scharf definiertem (Linien-)Frequenzspektrum die 2. Harmonische der Plasmafrequenz beobachtet wird[2]), wie es die hier betrachteten *anharmonischen* Wellen für größere Dichteamplituden in mit der Grundwelle vergleichbarer Intensität fordern, ist zu schließen, daß die Longitudinalgeschwindigkeiten sehr viel größer als die Schallgeschwindigkeit sein können und damit der Fall praktisch vollständiger Ladungstrennung in der Natur durchaus realisiert ist, was zu Potentialdifferenzen der Größenordnung 100 kV (unabhängig von der Dichte) zwischen zwei aufeinanderfolgenden Raumladungsextremwerten in der Welle führt.

Nach den hier entwickelten Vorstellungen ergibt sich ein Frequenzspektrum durch die Beiträge der Gebiete mit verschiedener Dichte, die ja die jeweilige Plasmafrequenz bestimmt. Das Spektrum kann daher je nach Aufbau der Strahlungsquelle verschieden aussehen. Der allgemein beobachtete Abfall nach hohen Frequenzen hin dürfte durch einen mit der Dichte und so mit der Frequenz wachsenden Dämpfungseffekt bedingt sein, analog dem Abfall des hydrodynamischen Turbulenzspektrums. In die bisherigen Rechnungen konnte die Dämpfung nicht einbezogen werden, da das die Behandlung

der dem Mechanismus zugrunde liegenden nichtlinearen Differentialgleichungen zu sehr erschwert hätte.

Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule, Hannover.

R. W. LARENZ.

Eingegangen am 6. April 1955.

*) Eine ausführliche Darstellung erfolgt an anderer Stelle.

[1]) LARENZ, R. W.: Naturwiss. **41**, 470 (1954).
[2]) WILD, J. P., J. D. MURRAY u. W. C. ROWE: Nature [London] **172**, 533 (1953).

Röntgen- und thermoanalytischer Beitrag zum thermischen Abbau von Aluminiumoxydhydraten.

Die gleichzeitige Anwendung der Röntgenanalyse (RA)[1]), der gravimetrischen Thermoanalyse (GTA)[2]) und der Differentialthermoanalyse (DTA)[3]) macht es möglich, Probleme zu meistern, welche mit einer einzigen Methode nicht zugänglich sind. Die RA eines natürlichen Hydrargillits aus Istrien bzw. eines künstlichen Hydrargillits, eines technischen Aluminiumoxydtrihydrates aus Magyaróvár/Ungarn ergab fast identische Röntgenspektren. Die parallel durchgeführte GTA indizierte jedoch Unterschiede (Fig. 1a und 2a, Knickung II, III, V und VI), die bezüglich der kristallographischen Reinheit des künstlichen Hydrargillits Bedenken erweckten. Ganz ausgeprägt sind diese Unterschiede bei den DTA-Aufnahmen (Fig. 1b und 2b). Nach diesen ist der untersuchte natürliche Hydrargillit mit dem charakteristischen Hydrargillitgipfel bei 300° C und dem vernachlässigbar kleinen Böhmitgipfel bei 510° ein kristallographisch reiner Stoff, wogegen der untersuchte künstliche Hydrargillit nur ein Gemisch von mindestens zwei gut kristallisierten polymorphen Aluminiumoxydhydraten sein kann, mit einem Bayeritgipfel bei 232° und einem Hydrargillitgipfel bei 320°. Durch den großen Böhmitgipfel bei 538° angedeuteter Böhmit muß als Abbauprodukt während der Thermoanalyse entstanden sein, weil er im Ausgangsstoff weder mit RA noch gravimetrisch (Glühverlust) nachgewiesen werden konnte. Beide Hydrargillite entsprachen streng der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ und enthielten der chemischen Analyse nach nicht mehr als 1% Fremdstoffe. Aus dem Abstand der Knickungen der GTA-Kurve bzw. aus den Flächen unterhalb der entsprechenden Gipfel der DTA-Kurve geschätzt, handelte es sich in unserem Fall beim künstlichen Hydrargillit um ein Gemisch von ~15% Bayerit und ~85% Hydrargillit. Das Übersehen des Bayeritgehaltes von künstlichen Hydrargilliten führte beim Studium der thermischen Zersetzung von Aluminiumoxydhydraten zu vielen Trugschlüssen.

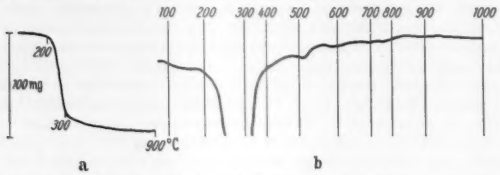


Fig. 1a u. b. a GTK, Gewicht-Temperaturkurve (Temperaturanstieg: 150° C/Std. Einwaage: 274 mg) bzw. b DTK, Δt-Temperaturkurve (Temperaturanstieg: 666° C/Std) des natürlichen Hydrargillits (Istrien-Jugoslawien), beide in Luftatmosphäre aufgenommen.

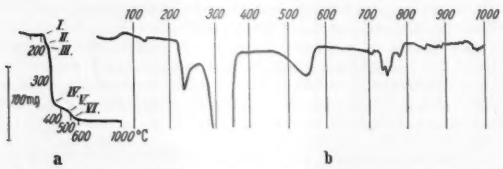


Fig. 2a u. b. a GTK, Gewicht-Temperaturkurve (Temperaturanstieg: 150° C/Std. Einwaage: 352 mg) bzw. b DTK, Δt-Temperaturkurve (Temperaturanstieg: 666° C/Std) des künstlichen Hydrargillits (technisches Tonerdehydrat, Magyaróvár-Ungarn), beide in Luftatmosphäre aufgenommen.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, verläuft die Zersetzung des natürlichen Hydrargillits zu γ-Al_2O_3 infolge einer Temperaturerhöhung von 150° C/Std kontinuierlich. Es konnte nun nach einer einstündigen isothermischen Behandlung bei 300° mit RA nachgewiesen werden, daß sich der Abbau auch im Falle des natürlichen Hydrargillits über die Monohydratphase abspielt. Aus dem untersuchten künstlichen Hydrargillit bildet sich nach einer ebenfalls einstündigen isothermischen Behandlung bei 300° ein gut kristallisierter Böhmit, der auf Grund der RA und GTA sich in der Hauptmenge zwischen 450 und 510° zu γ-Al_2O_3 zersetzt. Unterhalb 450° hat die GTA-Kurve 2a zwischen den Knickungen IV und V einen geraden, langsam abfallenden Teil. Um diesen deuten zu können, müssen wir annehmen, daß es verschiedene Böhmite gibt, die sich derselben thermischen Behandlung gegenüber anders verhalten. Der eine wird bereits bei niedrigeren, der andere, einen kontinuierlichen Übergang bildend, bei höheren Temperaturen zu γ-Al_2O_3 abgebaut.

Die Existenz eines „Defizitär-Böhmits"[4]) diskutierend, neigen wir mehr zur Annahme, daß es sich während des ganzen thermischen Abbaues um ein Gemisch von durch RA mehr oder weniger erfaßbaren, amorphen, fein- und grobkristallinen Hydraten und Oxyden handelt. Eine ausführlichere Darstellung siehe an anderer Stelle[5]). Es konnte festgestellt werden, daß der Bayeritgehalt des Hydrargillits mit der Alterung zusammenhängt und daß die GTA bzw. DTA ausgezeichnet zur Verfolgung von Alterungserscheinungen benutzt werden können.

Man konnte beobachten, daß sich die allotrope Umwandlung des γ-Al_2O_3 zu α-Al_2O_3 nach dem thermischen Abbau des künstlichen Hydrargillits um 100 bis 150° niedriger vollzog als nach dem Abbau des natürlichen Hydrargillits und des künstlichen Bayerits. Die entstandenen Oxyde „erinnern sich" ihrer Herkunft auch bei hohen Temperaturen. Es ist fast sicher, daß die Verunreinigungen nicht nur auf die Alterungserscheinungen bzw. die Beschaffenheit der Trihydrate einen keineswegs vernachlässigbaren Einfluß ausüben, sondern daß dieselben auch die relativen Mengen der verschiedensten Phasen von amorphen, fein- und grobkristallinen Oxydhydraten und Oxyden während der thermischen Zersetzung sowie die Lage der nachfolgenden allotropen Umwandlungen beträchtlich beeinflussen. Die interessante Form der DTA-Kurve über 700° konnte vorläufig nicht gedeutet werden.

Wir danken Frau MARIA FÖLDVÁRI, geb. VOGL (Ungarische Geologische Anstalt, Budapest), für die Ausführung der DTA-Messungen.

Forschungsinstitut für die Fernmeldetechnische Industrie (Vereinigte Glühlampen- und Elektrizitäts-Werke A.G., Tungsram), Budapest IV, Váci-út 77.

K. SASVÁRI und A. J. HEGEDÜS.

Eingegangen am 2. Februar 1955.

[1]) SASVÁRI, K.: Magyar Hiradástechnika **3**, 10, 145 (1952); **4**, 1, 9 (1953).
[2]) HEGEDÜS, A. J.: Magyar Kém. Lapja **8**, 146 (1953).
[3]) MARIA FÖLDVÁRI-VOGL: Magyar Kém. Lapja **9**, 5 (1954).
[4]) PRETTRE, M., B. IMELIK, L. BLANCHIN u. M. PETITJEAN: Angew. Chem. **65**, 549 (1953).
[5]) SASVÁRI, K., u. A. J. HEGEDÜS: Magyar Kém. Folyóirat **60**, 333 (1954).

Röntgenstrukturuntersuchung des $^1_6[CoCl_2en_2]Cl$.

Im Rahmen der röntgenographischen Untersuchung von Komplexsalzen mit Kobalt- und Chromkernen wurde mit den Strukturbestimmungen des $[CoCl_2en_2]Cl$ in der trans- und cis-Form begonnen. Zur Bestimmung der Elementartranslationen der durchscheinenden, grünen prismatischen Kristalle des trans-Isomeren dienten Drehkristall- und WEISSENBERG-Aufnahmen um [001] und [1$\bar{1}$0]. Für die monokline Elementarzelle ergeben sich dabei folgende Werte:

$$a_1 = 9{,}49\ \text{Å}, \quad a_2 = 8{,}96\ \text{Å}, \quad a_3 = 6{,}26\ \text{Å}, \quad \alpha_2 = 109°\,16'.$$

Mit Hilfe der experimentell gefundenen Dichte $\varrho_{exp} = 1{,}84\ g \cdot cm^{-3}$ errechnen sich hieraus zwei Formeleinheiten $^1_6[CoCl_2en_2]Cl$ in der Zelle, entsprechend einer röntgenographischen Dichte $\varrho_r = 1{,}88\ g \cdot cm^{-3}$. Aus den aufgefundenen Auslöschungsgesetzen kann als wahrscheinlichste Raumgruppe $C_{2h}(5) - P2_1/a$ diskutiert werden. Hierin besetzen das Kobalt- und das ionogene Chlor-Atom spezielle zweizählige Lagen. Unter Vernachlässigung der Absorption ergibt eine zweidimensionale PATTERSON-Synthese der Zone [001] das aus der Fig. 1 ersichtliche Projektionsbild. Die Auswertung des Diagrammes liefert in 1. Näherung die Atomkoordinaten für die Kobalt-, Chlor- und Stickstoffatome, wobei die z-Koordinaten aus stereochemischen Betrachtungen

resultieren und für den Kobalt-Stickstoffabstand einen Wert von 2 Å[1]) zugrunde gelegt wird.

$x_{Co} = 0$	$y_{Co} = 0$	$z_{Co} = 0$
$x_{Cl_1} = \frac{1}{2}$	$y_{Cl_1} = 0$	$z_{Cl_1} = \frac{1}{2}$
$x_{Cl_2} = 0{,}078$	$y_{Cl_2} = 0{,}128$	$z_{Cl_2} = -0{,}159$
$x_{N_1} = 0{,}078$	$y_{N_1} = 0{,}128$	$z_{N_1} = 0{,}276$
$x_{N_2} = 0{,}020$	$y_{N_2} = -0{,}106$	$z_{N_2} = 0{,}098$

Die Fig. 2 stellt ein schematisches Projektionsbild unter Benutzung der oben aufgeführten Atomkoordinaten dar.

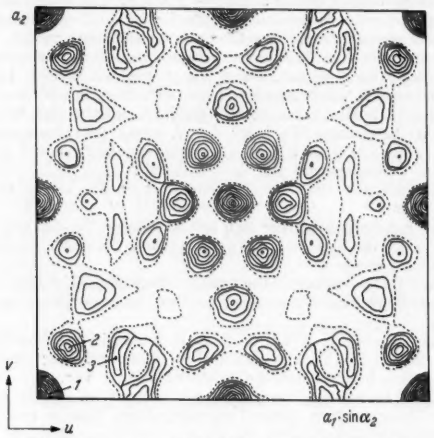


Fig. 1. PATTERSON-Projektion in Richtung [001].

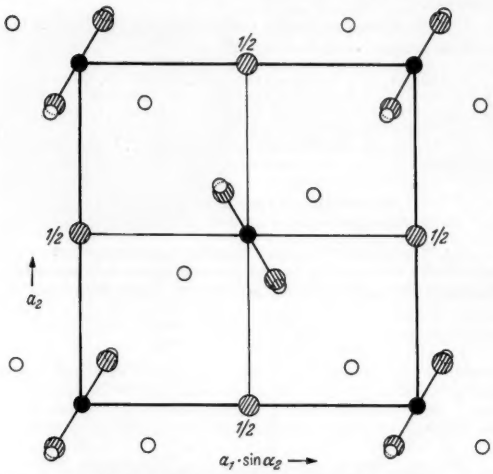


Fig. 2. Projektion eines Teiles der Atomlagen parallel zu [001] (schematisch). ● Co, ◍ Cl, ○ N.

Darin fehlen die aus dem PATTERSON-Diagramm nicht zu lokalisierenden C-Atome des Äthylendiamins.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Von der cis-Form wurden in einer besonderen Arbeit bisher die Gitterkonstanten und die Raumgruppe ermittelt.

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem.

Max-Volmer-Institut für physikalische Chemie der Technischen Universität, Berlin.

K. A. BECKER, G. GROSSE und K. PLIETH.

Eingegangen am 17. März 1955.

[1]) LINHARD, M., W. MANTHEY u. K. PLIETH: Z. Elektrochem. **57**, 862 (1953).

Über den röntgenographischen Nachweis der Aufnahme von Quarzkieselsäure in *Aspergillus niger*.

Zur Frage des Einbaus SiO_2-haltiger Komponenten in biologischen Systemen, die im Hinblick auf das Silikoseproblem häufig diskutiert wird, bestand die Möglichkeit, festzustellen, in welcher Form die Kieselsäure aus Nährlösungen aufgenommen wird, wenn man vergleichsweise Aspergilluskulturen, die auf verschiedenen Nährlösungen gewachsen waren, röntgenographisch untersuchte. Im allgemeinen wird angenommen, daß nur amorph-disperse lösliche Kieselsäure von Organismen aufgenommen werden kann, doch dürfte der Nachweis bisher daran gescheitert sein, daß normalerweise in der Natur keine Quarzkieselsäure vorhanden ist.

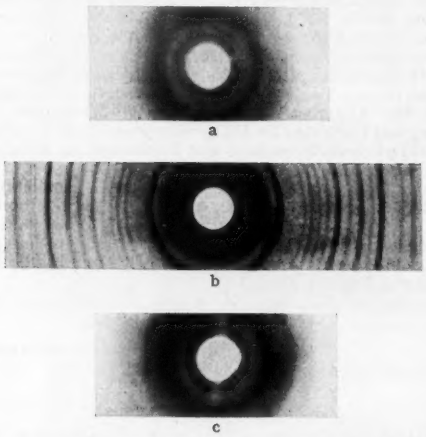


Fig. 1a—c. Röntgendiagramme von getrocknetem Aspergillus niger. a Na-Silikat-Aspergillus (12 Jahre alt), b Quarz-Aspergillus (2 Jahre alt, getrocknet), c) Phosphat-Aspergillus (wie b, 2 Jahre alt, getrocknet). (b und c waren unter völlig gleichen Bedingungen hergestellt und getrocknet.)

Bei unseren Versuchen, in denen *Aspergillus niger* in Na-Silikat-haltiger Nährlösung gewachsen war (SiO_2-Gehalt des getrockneten Materials 12%) und jahrelang gealtert (12 Jahre), ergab sich das typische Kieselsäurediagramm (Fig. 1a). Die in quarzhaltigen Nährlösungen[1])[2]) gewachsenen Kulturen*) zeigten aber ein eindeutiges Quarzdiagramm (Fig. 1b) (2 Jahre alt, SiO_2-Gehalt 15%). Auf phosphathaltiger Nährlösung gewachsener Aspergillus (Fig. 1c) ergab keinen röntgenographischen Nachweis von aus der Nährlösung aufgenommener Kieselsäure, sofern diese nicht kristallin oder in amorph-disperser Form (wie oben) zur Nährlösung hinzugefügt worden war.

Diese Ergebnisse zeigen, daß kleinste kristalline Quarzeinheiten, wie wir schon früher angenommen und speziell mit Bezug auf Staublungen behauptet haben, vom Organismus unmittelbar aufgenommen und eingebaut werden können.

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Zweigstelle Berlin-Dahlem.

LUISE HOLZAPFEL.

Eingegangen am 16. März 1955.

*) Die Aspergilluskulturen wuchsen hierbei frei in der Nährlösung, die mit Quarzwasser hergestellt war, welches durch 18stündiges Schütteln von kristallinem Quarz mit Glucose erhalten wurde, und wobei die Nährlösung keinerlei Sediment oder Quarzbodenkörper enthielt. Bei Entnahme des Aspergillus war die Lösung wasserklar.

[1]) HOLZAPFEL, L., u. W. ENGEL: Z. Naturforsch. **9b**, 602 (1954).

[2]) HOLZAPFEL, L.: Staublungenerkrankungen, Bd. 2, S. 130 bis 142. Darmstadt: Dietrich Steinkopff 1954.

Zur Entstehung von Eisenkonkretionen in Böden.

In zahlreichen Böden, die unter dem Einfluß von Grund- und Stauwasser stehen (Gley- und Pseudogleyböden), sind kleine braune bis braunschwarze Konkretionen festzustellen, die diesen Böden, wenn sie senkrecht angeschnitten werden, ein charakteristisches Aussehen geben. Diese Konkretionen werden als Eisen- bzw. bei schwarzer Farbe als Eisen-Mangankonkretionen angesprochen; ihre Entstehung wird im

allgemeinen auf rein chemische, mit Redox-Vorgängen verbundene Ausfällungsvorgänge zurückgeführt. Bei Untersuchungen an verschiedenen Lößböden, die unter Staunässe leiden, konnte die Bildung derartiger Konkretionen außerdem auch als ein biologisch-chemischer Vorgang erkannt werden, der an die Gegenwart von Pflanzenwurzeln geknüpft ist.

Die aus dem Boden herauspräparierten Konkretionen waren längliche, wurm- bis walzenförmige Gebilde mit einer Länge von 5 bis 20 mm und einem Durchmesser von 3 bis 10 mm. Beim Aufbrechen zeigten sie fast durchweg in Längsrichtung verlaufende kleinste Röhrchen (Haarwurzelkanäle), um die sich in konzentrischer Anordnung die Eisen- und andere Verbindungen abgelagert haben.

Während der Lebenstätigkeit der Pflanzenwurzeln konnten durch O_2-Verbrauch und CO_2-Produktion bei der Wurzelatmung sowie H-Ionenausscheidung bei der Nährstoffaufnahme in unmittelbarer Umgebung der Wurzeln ein niedriges Redox-Potential und saure Reaktion erzeugt und damit Fe- und Mn-Verbindungen auch bei sonst neutraler Reaktion des Bodens reduziert und in Lösung gebracht oder gehalten werden. Nach dem Absterben der Wurzeln erfolgte Oxydation, Ausfällung und konzentrische Ablagerung, wobei in der Umgebung der Wurzeln befindliche Sand- und Tonteilchen des Bodens mit verkittet wurden.

Eine Durchschnittsprobe der Konkretionen enthielt: 61,2% SiO_2, 20,7% Fe_2O_3 (17,9% in Natriumdithionit löslich), 3,1% MnO (2,3% durch Hydrochinon, 2,7% durch Natriumbisulfit reduzierbar). Röntgenographisch wurden neben Quarz und Tonmineralen (Illit und wenig Kaolinit) Goethit (α-FeOOH) und etwas Hämatit (Fe_2O_3) ermittelt.

Institut für Bodenkunde der Technischen Hochschule, Hannover (Direktor: Prof. Dr. P. SCHACHTSCHABEL).

D. SCHROEDER und U. SCHWERTMANN.

Eingegangen am 15. April 1955.

Zur Struktur des amorphen Selens.

Aufnahmen von amorphem Se der verschiedensten Herstellung (Aufdampfen von Se, Abkühlen von geschmolzenem Se und chemische Fällung von elementarem Se) zeigen im wesentlichen drei verbreiterte Interferenzringe. Die korrigierten Streukurven, die nach der unten beschriebenen Methode mittels Cu- und Mo- bzw. Ag-Strahlung erhalten wurden, weisen nur geringe Unterschiede hinsichtlich der Lage und Intensität der Interferenzen auf. Die zugehörigen Atomverteilungskurven zeigen dagegen einen recht verschiedenen Verlauf.

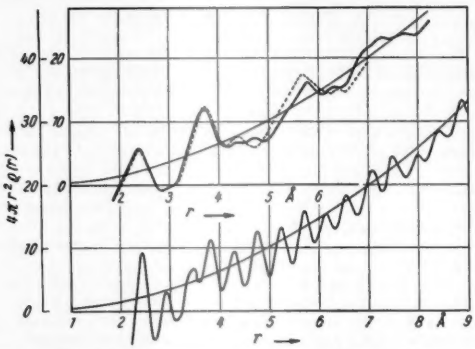


Fig. 1. Atomverteilungskurven von Selen. Oberer Bildteil: ausgezogene Kurve = aufgedampft und aufgenommen bei der Temperatur der flüssigen Luft; gestrichelte Kurve = konstruiert nach Paket-Modell mit Se_6-Ringen. Unterer Bildteil: ausgezogene Kurve = aufgedampft und aufgenommen bei Zimmertemperatur.

In Fig. 1 (unterer Bildteil) ist die Verteilungskurve der Atome in einer Aufdampfschicht von Se wiedergegeben. Hier wurde der Se-Dampf auf einem Schichtträger von Zimmertemperatur niedergeschlagen. Zum Vergleich dazu stellt die ausgezogene Kurve im oberen Bildteil die Verteilung der Atome in einer Se-Schicht dar, die ebenfalls durch Aufdampfen erhalten wurde, diesmal aber befand sich der Präparatträger auch während der Aufnahme auf der Temperatur der flüssigen Luft.

Auffallend ist in Fig. 1 der stark verschiedene Verlauf der beiden Atom-Verteilungskurven. Die obere, ausgezogene Kurve ($s = 13{,}1$) zeigt praktisch nur drei verbreiterte Maxima, die untere ($s = 13{,}9$) dagegen sehr viele und sehr scharfe Maxima. Hervorgehoben sei, daß die zugehörigen Aufnahmen keine kristallinen Interferenzen erkennen lassen. Nimmt man im tiefgekühlten amorphen Se eine Paketstruktur an, die sich aus wenigen Schichten mit Se_6-Molekülen (gefaltete Ringstruktur) aufbaut, so erhält man durch Konstruktion[1]) die gestrichelte Kurve der Fig. 1; sie zeigt eine recht gute Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve (drei Maxima!). Bei der unteren Kurve der Fig. 1 liegt, wie die Auswertung ergibt, eine etwa hälftige Mischung von kristallinem Se (Teilchengröße ≈ 10 Å) und amorphem Se (Paket- bzw. Schichtstruktur, vgl. hierzu RICHTER, KULCKE und SPECHT)[2]) mit einer Teilchengröße von etwa 7 Å vor. Ein Anteil an Se_6-Molekülen mit Schichtbildung dürfte im vorliegenden Falle äußerst gering sein, obwohl Se-Schichten geeigneter Herstellung selbst bei Zimmertemperatur noch die Paketstruktur mit Se_6-Ringen zeigen. Nach Fig. 1 (untere Kurve) besitzt die amorphe Schichtstruktur, die sich aus den Ketten des Se-Gitters aufbaut, wegen der gleichen Schärfe der Maxima für das kristalline ($r = 3{,}46$; 4,34 Å usw.) und amorphe Se ($r = 3{,}80$; 4,75 Å usw.) in kleinsten Bereichen einen gleich hohen Ordnungsgrad wie das Se-Gitter.

Es gibt also zwei verschiedene Formen des amorphen Se, und zwar

a) Paketstruktur, die sich aus gefalteten Se_6-Ringen aufbaut und die bei tiefen Temperaturen die vorherrschende Form ist, sowie die

b) Paketstruktur, die nach RICHTER, KULCKE und SPECHT[2]) als eine Aufweitung des Se-Gitters gedeutet werden kann.

Die (amorphe) Form b tritt meistens in Se-Präparaten auf, die bei Zimmertemperatur hergestellt wurden; daneben findet sich häufig auch die kristalline Phase vor.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für mannigfache Unterstützung dieser Untersuchungen bestens gedankt.

Röntgeninstitut der Technischen Hochschule, Stuttgart, und Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung.

H. GRIMMINGER, H. GRÜNINGER und H. RICHTER.

Eingegangen am 9. März 1955.

[1]) RICHTER, H., G. BREITLING u. F. HERRE: Z. Naturforsch. 9a, 390 (1954). — Die genaue Berechnung der Atomverteilungskurve nach BREITLING, HERRE und RICHTER [vgl. Naturwiss. 42, 151 (1955)], die sehr langwierig ist, steht noch aus.

[2]) RICHTER, H., W. KULCKE u. H. SPECHT: Z. Naturforsch. 7a, 511 (1952).

Ein lichtstarkes Fokussierungsverfahren für Strukturbestimmungen mit dem Zählrohrgoniometer*).

Zur Strukturbestimmung kristalliner und besonders amorpher Stoffe sind genaue Intensitätsmessungen mit monochromatischer Röntgenstrahlung notwendig. Verwendet man zur Homogenisierung der Strahlung gebogene Kristalle, so ergeben sich bei der symmetrischen Fokussierung nach BRAGG-BRENTANO[1]) (Präparatdrehung = $^1/_2$ Zählrohrdrehung) sehr lange Lichtwege und damit entsprechend große Intensitätsverluste.

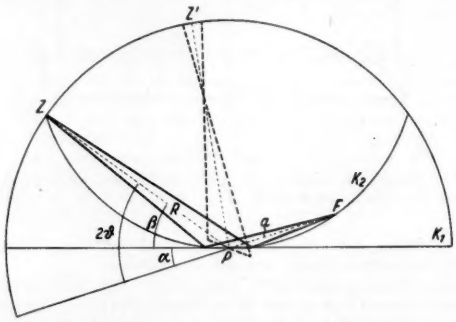


Fig. 1. Anordnung bei asymmetrischer Fokussierung.

Bei der asymmetrischen Fokussierung liegen die Verhältnisse günstiger, allerdings ist hierfür eine Zusatzeinrichtung notwendig. Fig. 1 zeigt zunächst den Fall des fokussierten

Strahlenverlaufes. Hier schneiden sich die reflektierten Strahlen in Z, dem Schnittpunkte des Goniometerkreises K_1 mit dem Fokussierungskreis K_2. Wird das Zählrohr auf K_1 von Z nach Z' bewegt und das Präparat P gleichzeitig um den halben Winkel gedreht, so erfolgt jetzt in Z' keine Fokussierung. Hierzu ist α gemäß den Fokussierungsbedingungen[2]) $\sin\alpha/\sin\beta = a/R$ und $\alpha+\beta=2\vartheta$ zu wählen. Zur automatischen Registrierung von Streukurven wurde hier die jeweilige Präparatstellung α durch eine Steuerkurve[3]) erreicht, welche die obigen Fokussierungsbedingungen erfüllt. Zählrohr- und Präparatbewegung sind dabei über eine Steuerkurvenscheibe $a/R=4/25$ miteinander gekoppelt. Der Intensitätsgewinn macht gegenüber der symmetrischen Fokussierung etwa den Faktor 4 aus. Weiter ist von Vorteil, daß die hier angewandte Zählrohrmethode bereits innerhalb 1 Std die Streukurve liefert, wozu man bei dem photographischen Verfahren beträchtlich längere Belichtungszeiten benötigt. Das Zählrohr-Goniometer ist daher besonders zur Untersuchung von Strukturänderungen geeignet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für apparative Unterstützung dieser Untersuchungen bestens gedankt.

Röntgeninstitut der Technischen Hochschule, Stuttgart, und Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart. G. FROHNMEYER und H. RICHTER.

Eingegangen am 25. Februar 1955.

*) Laboratorium Prof. Dr. BERTHOLD, Wildbad (Schwarzwald).

[1]) BRAGG, W. L., u. J. C. H. BRENTANO: Proc. Physic. Soc. **37**, 184 (1925).

[2]) BRENTANO, J. C. H.: Proc. Physic. Soc. **49**, 61 (1937).

[3]) Die Bestimmung der Steuerkurve erfolgte graphisch nach $\operatorname{ctg}\alpha = \frac{R}{a}\cdot\frac{1}{\sin 2\vartheta} \pm \operatorname{ctg} 2\vartheta$ ($+\operatorname{ctg}2\vartheta$ für Reflexion; $-\operatorname{ctg}2\vartheta$ für Durchstrahlung dünner Präparate).

Einige Bemerkungen zur Ringpapyrographie nach der Tropfmethode.

Vor einiger Zeit ist in dieser Zeitschrift[1]) eine weitere Variante zur Ringpapyrographie beschrieben worden (Zuführung des Entwicklers von unten mittels Docht im Glasrohr; gegebenenfalls Vorfraktionierung durch Aufsaugen des zu trennenden Gemisches im Docht). Der Autor stellte zur Demonstration der Leistungsfähigkeit des Dochtverfahrens und der Tropfmethode je ein Ringpapyrogramm gegenüber. Dabei war die Auswahl des betropften Chromatogramms eine etwas unglückliche, die Aufnahme jedenfalls eine atypische.

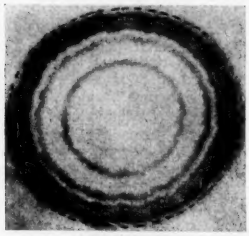


Fig. 1. Modelltrennung von Cystin-Arginin-Threonin, Glutaminsäure, Alanin-Prolin (von innen nach außen; gelbe Prolinbande gestrichelt eingezeichnet).

Verf. hat an anderem Ort[2]) schon früher darauf hingewiesen, daß beim Ringchromatogramm durch Überschreitung eines Grenzwertes der aufgetragenen, zu trennenden Lösung offenbar das Trennvermögen des Entwicklers gestört wird, was zur Ausbildung einer Art „Interferenzmusters" führt. Jedenfalls ist das in der angeführten Arbeit verglichene und mit der Tropfmethode erhaltene Chromatogramm ein derartiges Interferenzmuster-Papyrogramm. Verf. nahm an, daß dieses verglichene betropfte Chromatogramm als offensichtlicher Kunstfehler erkannt werden würde. Da nun ein modernes, wertvolles Werk[3]) sich der beiden Aufnahmen bediente, wäre es bedauerlich, wenn der weniger mit dem Stoff Vertraute in seiner Anschauung fehlgeleitet würde. Es werden deshalb nachstehend einige kunstgerechte, mit der Tropfmethode erhaltene Aufnahmen demonstriert*). Die Papyrogramme sind sämtlich mit WF 1-Papier (Gessner & Kreuzig) und PARTRIDGE-Entwickler hergestellt.

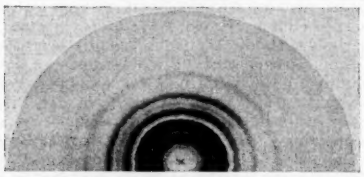


Fig. 2. Totalhydrolysat des Clupeins. (Teilbild.)

Über den beschriebenen Interferenzeffekt hinaus tritt übrigens noch ein anderes, meines Wissens bisher noch nicht beschriebenes Phänomen bei fehlerhaften (zu hohe Konzentration, zu schnell entwickelt) Ringpapyrogrammen auf (Fig. 4). Diese „Girlandenmuster" zeigen ohne Ausnahme nur Banden mit dem RF-Wert um 0,5. Bemerkenswert ist, daß die Girlanden*gipfel* immer an den Stellen auftreten, in deren radialer Verlängerung zur Entwicklungsfront hin Interferenzmuster auftreten. Die beiden, sicher gekoppelten Erscheinungen bereichern das Tatsachenmaterial über den Entwicklungsmechanismus.

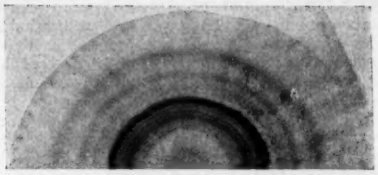


Fig. 3. Pope-Toxin-Bouillon (fermentatives Partialhydrolysat) mit angereichertem Diphtherietoxin. (Teilbild.)

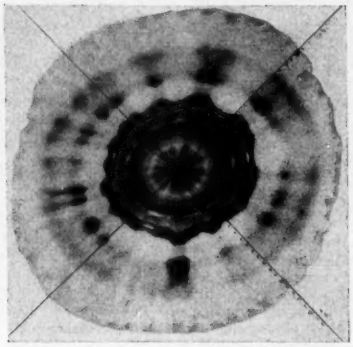


Fig. 4. Totalhydrolysat vom Schweineglobin. „Girlandenbildung" und „Interferenzmuster" durch fehlerhafte Entwicklung.

Forschungsinstitut für Impfstoffe, Dessau (Direktor: Prof. Dr. H. MÖHLMANN), Chemische Abteilung (Leiter: Dr. G. ZIMMERMANN).

G. ZIMMERMANN.

Eingegangen am 5. März 1955.

*) Das bisher umfangreichste, kritische Aufnahmen- und Skizzenmaterial findet sich in dem tschechischen, handbuchartigen Werk über Papierchromatographie und Papierelektrophorese von HAIS und MACEK, 720 S. Prag: Nakladatelstui Ceskoslovenske Akademie VED 1954.

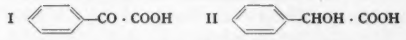
[1]) SCHWERDTFEGER, E.: Naturwiss. **40**, 201 (1953).

[2]) ZIMMERMANN, G., u. K. H. KLUDAS: Chem. Techn. **5**, 203 (1953).

[3]) TURBA, FR.: Chromatographische Methoden in der Protein-Chemie (einschließlich verwandter Methoden wie Gegenstromverteilung, Papier-Ionophorese). Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954.

Suppression of the Polarographic Reduction Wave of Phenylglyoxylic Acid by dl-Mandelic Aacid.

Phenylglyoxylic acid (I), which is found in the urine of human subjects who have ingested dl-mandelic acid (II), can be extracted with ether from the acidified urine (H_2SO_4; p_H 1.5) together with an appreciable amount of chemically unchanged though partially resolved mandelic acid[1]).



Since I is known to give a well-defined polarographic reduction wave in acid media[2]), the writer considered that a polarographic method would be very convenient for its estimation in the urine metabolite mixtures. Synthetic phenyl-

glyoxylic acid[3]) in 0.1 N HCl gave a reduction wave with half-wave potential ($\pi/2$) of about -410 millivolts versus the saturated calomel electrode (S.C.E.). The wave height varied linearly with keto acid concentration up to the level of about 0.03 mg I/ml. In the same supporting electrolyte, dl-mandelic acid was not reducible. Metabolite samples (1 mg/ml) gave clear cut reduction waves ($\pi/2 \sim -410$ mV. vs S.C.E.) whereas control urine extracts contained no material reducible at this applied voltage.

In order to imitate more closely the conditions obtaining when metabolite samples are being studied, pure dl-mandelic acid was included in our phenylglyoxylic acid calibration mixtures at the level of $\sim$1 mg/ml. It was found that the hydroxy acid suppressed the reduction wave of I by as much as 50% (without effecting its half-wave potential) and gave rise to an additional ill-defined wave at a more negative applied voltage. Polarograms illustrating this phenomenon are shown in Fig. 1.

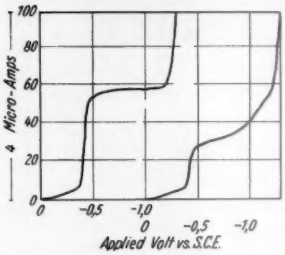


Fig. 1. Polarograms for a mixture of 0.6 ml 0.001 M phenylglyoxylic acid (in 0.1 N HCl) and 5 ml 0.1 N HCl (a) alone and (b) after addition of 5 mg dl-mandelic acid. The solution was deoxygenated with nitrogen (10 mins. gassing) and polarographed versus a saturated calomel electrode (vs. S.C.E.) with a Tinsley pen-writing polarograph (damping = 1; P_{Hg} = 50 cm). The dropping mercury electrode (capillary radius = 22.9 μ) had the following characteristics: $m = 0.003118$ g/sec and $t = 1.83$ sec (in 0.1 N KCl at 20° C; open circuit; $P_{Hg} = 50$ cm).

It was of interest to study the effect of lower concentrations of II on the polarographic behaviour of I and for this purpose aliquots of a mandelic acid solution in 0.1 N HCl (2 mg II/ml) were added to a solution consisting of 0.6 ml 0.001 M phenylglyoxylic acid (in 0.1 N HCl) plus 5 ml 0.1 N HCl. Mandelic acid, at the level of $\sim$0.1 mg/ml, caused 50% suppression of the keto acid wave (concentration of I $\sim$0.015 mg/ml; mole ratio II/I $\sim$7), while, at the concentration of 0.015 mg II/ml, wave I (concentration of I $\sim$0.016 mg/ml) was suppressed 16%. In this case the mole ratio II/I was about unity. In these experiments the p_H of the supporting electrolyte was not altered markedly by additions of I and II.

Although little can be said at present about the mechanism of the suppression effect in 0.1 N HCl, it may be that mandelic acid combines with some intermediate in the possible electrode reaction:

$$C_6H_5CO \cdot COOH + 2H^+ + 2e \rightarrow C_6H_5CHOH \cdot COOH.$$

A more detailed study should be of some theoretical interest and might lead to an indirect method for mandelic acid estimation.

This work is part of a programme carried out during tenure of a Melville Trust Fellowship in cancer research.

Addendum: The mandelic acid effect is not specific. Since this article was written it has been found that phenylacetic, hippuric and benzoic acids (at the level of 1 mg/ml) are capable of effecting 50% suppression of the phenylglyoxylic acid reduction wave.

Department of Biochemistry, University of Edinburgh.

W. J. P. Neish.

Eingegangen am 11. März 1955.

[1]) Montenbruck, D.: Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **195**, 164 (1940). — Neish, W. J. P.: Results to be published.

[2]) Brdička, R.: Coll. czech. chem. Commun. **12**, 212 (1947). — Hanuš, V.: Proc. 1st International Polarographic Congress in Prague, Part 1, p. 811. 1951.

[3]) Corson, B. B. et al.: Organic Syntheses, Coll., 2nd ed., Vol. 1, p. 241. New York: J. Wiley & Sons 1948.

Zur Polarographie der Actinomycine.

Nachdem die Antibiotika: Penicillin, Aureomycin, Terramycin, Streptomycin, Chloromycetin und Granegillin schon der polarographischen Bestimmung zugänglich geworden sind, sollen nun entsprechende Ergebnisse über das strukturell noch nicht völlig aufgeklärte Actinomycin, welches als Actinomycin C-Gemisch verschiedener Herkunft verfügbar war, mitgeteilt werden. Wegen des relativ hohen Molekulargewichtes von 1300 und der Schwerlöslichkeit dieses Farbstoffes muß die Grundlösung organische Lösungsmittel oder Lösungsvermittler enthalten, z. B.: a) 0,1 mol. LiCl, 30% Harnstoff in Wasser, b) 3% β-Naphthalinsulfonsaures Natrium in Wasser, c) 0,1 mol. $(C_2H_5)_4NJ$ in 50% Äthanol, d) 0,1 mol. LiCl in 80% Propanol, e) Britton-Robinson-Puffer in 50% Aceton, f) 0,1 mol. LiCl in 80% Aceton. Die Konzentration der Actinomycinproben erreichte in Lösung a), b), c), e) die Sättigungsgrenze und betrug in Lösung d) und f) 0,002 Mol/Liter.

Actinomycin C verursacht in allen Grundlösungen Stufen (vgl. Fig. 1), die nach Form und Halbstufenpotentiallage denen von Alizarin-3-sulfonsaurem Natrium ähnlich sind, insbesondere auch bezüglich der vom Lösungsmedium abhängigen Doppelstufen in Lösung d) und f). Die Halbstufenpotentiale (in Volt gegen die NCE) betragen in Lösung

c) $-0{,}63$; d) $-0{,}67$, $-1{,}1$; e) p_H 7: $-0{,}53$; f) $-0{,}72$, $-1{,}1$.

Die p_H-Abhängigkeit [Lösung e)] beträgt im relativen Bereich 4,5 bis 9 etwa 56 mV/p_H und wächst bei kleineren p_H-Werten beträchtlich an.

In allen Fällen handelt es sich um konzentrationsproportionale Diffusionsstufen, welche sich zur Analyse von

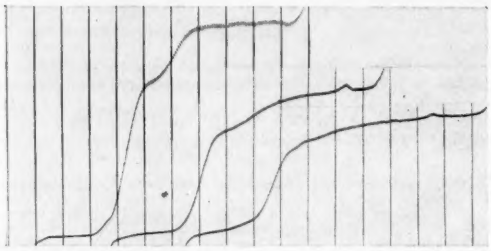


Fig. 1. Polarogramme von Actinomycin-C-Gemischen bei anodisch-kathodischer Polarisation ab $+0{,}2$ V gegen SCE, 25° C, Tropfzeit 1,9 sec (unpolarisiert), $E = 1:70$, aufgenommen mit dem Heyrovsky-Polarographen. Von links nach rechts: Actinomycingemisch (Smp. 252° C) 0,002 mol. in 0,1 mol. LiCl, 80% Aceton. — Actinomycingemisch (Smp. 242° C) gesättigte Lösung (>0,003 mol.) in 0,1 mol. LiCl, 80% Propanol. — Actinomycingemisch (Smp. 252° C) 0,002 mol. in 0,1 mol. LiCl, 80% Propanol.

Kulturextrakten und Verteilungsfraktionen eignen, mit einem Temperaturkoeffizienten von 1,7% je Grad. Der Anstieg der Stufe verläuft flacher als der des Campherchinons[1]), erreicht nur die Hälfte von dessen Diffusionsstrom und läßt Adsorptionseffekte erkennen. Der Diffusionskoeffizient[2]) des Actinomycins ist niedrig in 50% Propanol, relativ hoch in 80% Aceton und liegt in der Größenordnung $2 \cdot 10^{-6}\,cm^2 s^{-1}$ (berechnet mit $M = 1300$). Die Reduktion an einer großflächigen Quecksilberelektrode ergibt ein schwachgelbes Produkt (in Alkali farblos), welches an der Luft langsam im Vergleich zu Anthrahydrochinon oder Leukoneutralrot reoxydiert wird, wobei 2 Elektronen ausgetauscht werden.

Zur Prüfung des Reversibilitätsgrades wurde in der polarographischen Zelle ein Teil des Actinomycins durch an Platinsol (0,02% Gummi arabicum) aktivierten Wasserstoff [Lösung e)] reduziert und anodisch-kathodisch polarographiert.

Im Gegensatz zum Alizarin-3-sulfonsauren Natrium wurde bisher beim Actinomycin ein horizontaler Stromspannungsverlauf zwischen anodischer (zum Teil als Doppelstufe ausgeprägt) und kathodischer Stufe gefunden, deren Halbstufenpotentiale deshalb um 0,45 V auseinander liegen. Vergegenwärtigt man sich die Anschauungen der Brockmann-Schule über den Aufbau der Actinomycinmolekel aus chinoidem Chromophor (gleichzeitig Träger einer polarographisch aktiven Gruppe) und Peptidkette, so ist außer der Semichinonbildung (verminderte Steilheit der Stufe) noch eine besondere Wirkung der Peptidkette zu berücksichtigen. Diese kann auf einer Verzögerung der Pufferung an der Elektrodenoberfläche oder auf einer direkten Hemmung des Elektronenaustausches (eventuell durch Einschluß des Chromophors) beruhen.

Unter den bisher polarographierten reversiblen Substanzen findet sich diesbezüglich kein Analogiefall[3]), weshalb eine Klärung nur aus dem Vergleich von Actinomycin mit Despeptidoactinomycin erwartet werden kann, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll. Das Halbstufenpotential

des Chromophors entspricht denen der Anthrachinone und Phenazine[4]), wonach seine Oxydationswirkung (Tumorhemmstoff) relativ niedrig liegt. Da viele der bisher isolierten Actinomycine den gleichen Chromophor[5]) (Despeptidoactinomycin) besitzen, wird eine polarographische Unterscheidung nicht möglich sein.

Institut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie, Jena (Direktor: Prof. Dr. med. H. Knöll).

Hermann Berg.

Eingegangen am 9. März 1955.

[1]) Schwabe, K., u. H. Berg: Z. Elektrochemie **56**, 952 (1952).
[2]) Berg, H.: Leybold Polarogr. Ber. **2**, 260 (1954).
[3]) Hinweis bei Markus, G., u. J. Baumberger: J. Biol. Chemistry **206**, 59 (1954).
[4]) Berg, H.: Chem. Techn. **6**, 585 (1954).
[5]) Brockmann, H., u. H. Muxfeldt: Naturwiss. **41**, 500 (1954).

Zur Wirkung von γ-Hexachlorcyclohexan auf den Säugerorganismus.

Bei weißen Mäusen, denen über 22 Tage in 48stündigen Abständen 20 mg/kg γ-HCH in 0,45%iger öliger Lösung (Rapsöl) per os appliziert wurden, zeigte sich neben einem kontinuierlichen Gewichtsverlust ein mäßiges Absinken des Futterverbrauches. In der Leber der Versuchstiere ließ sich Glykogenschwund (Fix. nach Gendre; Färbung: Carmin nach Best) und eine mehr oder weniger ausgeprägte Verfettung (Sudan III) nachweisen, die in zwei bereits von Gerebtzoff u. Mitarb.[1]) beschriebenen Phasen ablief. Eine zu Beginn der Intoxikation auftretende, relativ großtropfige Steatosis geht allmählich über in ein Stadium, das durch eine diffuse und fast ausschließlich intrazelluläre Verteilung feinster Fetttröpfchen charakterisiert ist. Die Verfettung scheint in den Randbezirken der Lobuli zu beginnen und allmählich gegen die Venae centrales hin fortzuschreiten, wenn auch gelegentlich gegensätzliche Verhältnisse angetroffen werden können.

Mit Azur II-Eosin tingierte Paraffinschnitte (Fix. nach Maximow oder nach Regaud) ließen bei der Mehrzahl der Versuchstiere gegenüber der basophilen Peripherie eine zentrolobuläre Azidophilie der Leberläppchen erkennen. Mitochondrien konnten entweder gar nicht oder nur im Zentrum der Lobuli nachgewiesen werden.

Auffallend erscheint die betont dichtere Lagerung der Parenchymzellkerne im Gebiet der Interlobularvenen. Eine Reihe vorläufiger Ergebnisse von Zählungen und Messungen, bei denen von den grundlegenden Arbeiten Jacobjs[3]), Münzers[4]) und Hertwigs[2]) ausgegangen wurde, scheint bemerkenswert. Während bei den Versuchstieren gegenüber den Kontrollen im Bereich der Venae interlobulares kleinere einkernige Leberzellen angetroffen wurden, war die mittlere Zellgröße im Zentralvenenbezirk erhöht. Gleiches gilt von den Kernvolumina [Planimeter-Verfahren nach Voss[5])]. Im Läppchenzentrum war hinsichtlich des Anteiles der doppelkernigen Zellen zwischen Versuchs- und Kontrolltieren keine statistisch zu sichernde Differenz festzustellen. Eine deutliche Erhöhung der Doppelkernigkeit lag hingegen in der Nachbarschaft der Venae interlobulares vor. Die bis jetzt vorliegenden Resultate lassen schließen, daß für die veränderten Verhältnisse in der Läppchenperipherie eine Erhöhung der Doppelkernigkeit und eine erhöhte Teilungsrate der einkernigen Zellen etwa zu gleichen Teilen verantwortlich ist. Der Kernvergrößerung scheint eine Zellvergrößerung vorauszugehen.

Ein über drei Monate sich erstreckender Fütterungsversuch mit Getreide, das mit einem handelsüblichen γ-HCH-Präparat zur Kornkäferbekämpfung in Lagergetreide im Verhältnis 1:1000 eingestäubt worden war, ergab bei den Versuchstieren Thrombozytosen, die durch das Zwei- bis Dreifache der normalen Blutplättchenwerte charakterisiert waren. Der Anstieg der Thrombozytenwerte erwies sich bei Unterbrechung der Wirkstoffgaben als reversibel. Alle Versuchstiere nahmen leicht an Gewicht zu; ein Absinken des Futterverbrauches war nicht zu verzeichnen.

Leberveränderungen, wie sie auf höhere HCH-Dosen hin auftreten (Verfettung, Glykogenschwund, differente Anfärbbarkeit), wurden nicht bemerkt. Kleintropfige, intrazelluläre Fettvorkommen in diffuser Verteilung überschritten nicht das physiologische Maß. Kern- und Zellmessungen ergaben lediglich eine leichte Vergrößerung der Leberzellen in den zentralen Lobuli-Bereichen. Obwohl dieses Ergebnis im üblichen Sinne nicht statistisch signifikant ist, so beträgt doch die Wahrscheinlichkeit, daß eine Variante außerhalb des Bereiches $|(Mz - Mi)/\sigma|$ liegt, nur wenig mehr als 1%.

Über die vorliegenden, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen wird in Kürze ausführlich berichtet.

Zoologisches Institut, Halle a.d. Saale, Domplatz 4.

Siegfried Tilgner.

Eingegangen am 2. April 1955.

[1]) Gerebtzoff, M. A., M. J. Dallemagne u. E. Philippot: Bull. Acad. roy. Méd. Belg. **17**, 300 (1952).
[2]) Hertwig, R.: Sitzgsber. Ges. Morph. u. Physiol. **18** (1902).
[3]) Jacobj, W.: Roux' Arch. **106**, 124 (1925).
[4]) Münzer, Th.: Arch. mikrosk. Anat. **98**, 249 (1923); **104**, 138 (1925).
[5]) Voss, H.: Anat. Anz. **98**, 41 (1951).

Phosphataseaktivität und Sauerstoffverbrauch des Nektariums von *Abutilon striatum* Dicks.

Nach den Erkenntnissen der letzten Jahre[1]),[2]) ist der Übertritt der Kohlenhydrate aus den Bildungsstätten in die Siebröhren mit einer Dephosphorylierung und die Entnahme aus dem Phloem im allgemeinen mit einer Phosphorylierung verknüpft. Es war nun zu prüfen, ob beim Austritt des Zuckers

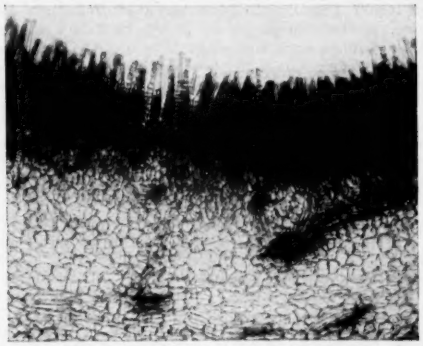


Fig. 1. Histochemischer Nachweis der sauren Phosphatase im Kelchblattnektarium von Abutilon striatum. Aktive Gewebe geschwärzt. (Vergrößerung 67mal.)

aus den Siebröhren in die Nektarien und bei seiner Ausscheidung nach außen ähnliche Reaktionen beteiligt sind.

Der histochemische Nachweis der sauren Phosphatase nach Gomori[3]) im Kelchblattnektarium von *Abutilon striatum* Dicks. ergab eindeutig eine Aktivität in den Leitbündelscheiden, im Drüsengewebe und in der Palisadenepidermis (Fig. 1). Es ist daher anzunehmen, daß die Saccharose des Siebröhrensaftes beim Austritt aus den Siebröhren in Hexosephosphate überführt wird, diese dann das parenchymatische Gewebe durchwandern und im Drüsengewebe des Nektariums wieder dephosphoryliert werden. Dabei erfolgt — ebenso wie in den Geleitzellen der Siebröhren an den Stellen des Zuckereintrittes — durch eine Invertase (Transfruktosidase) eine Saccharosesynthese, und zwar in einer Gleichgewichtsreaktion, die innerhalb des Nektariums weitgehend auf Seiten der Saccharose, nach der Sekretion der Saccharose und des Fermentes[4]) unter den veränderten Bedingungen zum Teil auf seiten der Monosen (bzw. Oligosaccharide) liegt.

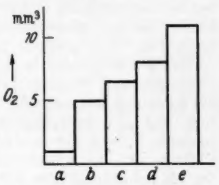


Fig. 2a—e. Differenz im stündlichen Sauerstoffverbrauch von Nektarien- und Kelchblattgewebe (je 10mg Trockengewicht) in verschiedenen Entwicklungsstadien. a Frühes, b mittleres, c spätes Knospenstadium (a, b, c Nektarien nicht sezernierend); d zur Zeit der vollen Blütenentfaltung, e nach Welken der Blütenblätter (d, e Nektarien sezernierend).

So wie diese Erkenntnisse für die physiologische Aktivität des Nektariengewebes sprechen, wie sie Frey-Wyssling[5]) annimmt, so auch der gegenüber dem umgebenden Gewebe stets — während der Sekretion erheblich — gesteigerte Sauerstoffverbrauch (Fig. 2). Zusatz von Glukose, Fruktose und Saccharose, die bei Fütterung der Nektarien vor der Sekretion verändert werden[5]), steigert dabei den Sauerstoffverbrauch, Zugabe von Arabinose, die unverändert ausgeschieden wird[5]), dagegen nicht.

Über diese Untersuchungen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden. Die Durchführung der Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

Forstbotanisches Institut, München. HUBERT ZIEGLER.

Eingegangen am 5. März 1955.

[1]) WANNER, H.: Planta [Berl.] 41, 190 (1952).
[2]) BAUER, L.: Planta [Berl.] 42, 367 (1953).
[3]) GLICK, D.: Techniques of Histo- and Cytochemistry. New York u. London 1949.
[4]) ZIMMERMANN, M.: Ber. schweiz. bot. Ges. 63, 402 (1953).
[5]) FREY-WYSSLING, A., M. ZIMMERMANN u. A. MAURIZIO: Experientia [Basel] 10, 490 (1954).

Die Aufnahme von markiertem Phosphat in vitro als Maß für die Vitalität von Tumorzellen.

Die Geschwindigkeit, mit der $^{32}PO_4$ in Zellen des EHRLICHschen Mäuse-Ascites-Tumors in vivo aufgenommen und eingebaut wird, ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Wir versuchten, zur Ausschaltung individueller Schwankungen der Versuchstiere hinsichtlich Reaktionsweise, Alter und Tumorbildung in vitro in einem Rührsystem die Aufnahmegeschwindigkeit unter genau reproduzierbaren Bedingungen zu bestimmen. Methodisch gingen wir so vor, daß die Zellen aus je 20 ml des Tumors nach einmaliger Waschung in Ringerlösung unter Zusatz von 80 μC $H_3{}^{32}PO_4$ in 20 ml verschiedener Medien suspendiert wurden. Nach festgelegten Zeitabständen wurde die Verteilung der Aktivität zwischen zellfreiem Medium und Tumorzellen in der üblichen Weise bestimmt[1]). Der Tumor wurde bei 38° in einem Rührsystem von 30 bis 60 Umdrehungen je Minute aufbewahrt. Es zeigt sich, daß unter diesen Bedingungen eine Resorptionskurve zu bestimmen ist, die mit derjenigen in vivo [siehe [2])] vergleichbar ist. Der Verlauf der Resorption ist dabei abhängig von der Vitalität der suspendierten Zellen und von der Eignung des Nährmediums für die Ansprüche der Tumorzelle. Zellen eines Tumors von höherem Impfalter befinden sich bei starker Tumorentwicklung in schlechter Stoffwechselsituation und nehmen auch in vitro in nativem Medium Indikatorphosphat langsamer auf als Zellen jüngeren Impfalters. Der nach bestimmten Zeiträumen der Inkubation auftretende Abfall der intrazellulären Aktivität ist bedingt durch die Verschlechterung des Zellstoffwechsels, den beginnenden Zerfall und die Abgabe von Phosphat aus den Zellen. Dieser Abfall gibt schärfer als irgendein anderes Kriterium den Augenblick der Verschlechterung des Stoffwechsels der Zelle an. Dieser Zeitpunkt ist ebenfalls von der Verfassung der explantierten Zelle und der Zusammensetzung der Nährlösung abhängig, er tritt unter ungünstigen Bedingungen schon nach einer Stunde, unter optimalen Verhältnissen bei der verwendeten Zellart nach 2,5 Std ein. Beim EHRLICHschen Mäuse-Ascites-Carcinom findet sich nach 2 Std unter optimalen Bedingungen ein Maximum der aufgenommenen Aktivität zwischen 20 und 30% innerhalb der Zellen, während unter gleichen Bedingungen nach 3 Std nur noch 15 bis 20% der Aktivität intrazellulär verankert sind. Dieser Befund deckt sich mit der gewebezüchterischen Erfahrung, daß dieser spezielle Tumor mit den üblichen Methoden in vitro nicht zu züchten ist. Als entscheidende Größe erweist sich außerdem der Phosphatgehalt der Nährlösung. In phosphatfreier Ringerlösung gewaschene und suspendierte Tumorzellen nehmen in der gleichen Zeit nahezu die doppelte Menge an aktivem Phosphat auf wie Zellen, die in nativem Medium aufbewahrt werden. In Ringerlösung sind nach 1 Std 42% und nach 2 Std 48% der gesamten Aktivität in die Zellen aufgenommen, während im nativen Medium nur 22,5% nach einer und 36% nach 2 Std aufgenommen sind. Die Bestimmung der Aufnahmegeschwindigkeit in vitro liefert unter der Voraussetzung physiologischen Phosphatgehaltes der zu vergleichenden Proben einen Maßstab für die Vitalität der Zellen und für die Eignung eines Mediums zur Aufbewahrung von Geweben. Sie ist empfindlicher als die morphologische Beurteilung und zuverlässiger als die Bestimmung der O_2-Aufnahme, die auch bei nicht wachstumsfähigen Tumorzellen unverändert sein kann. Diese Methode erscheint auch zur Erprobung geeigneter Aufbewahrungsmedien zur Konservierung isolierter überlebender Gewebe geeignet.

Institut für Experimentelle Krebsforschung der Universität, Heidelberg. H. WRBA, E. SEIDLER und K. ALLMANN.

Eingegangen am 6. April 1955.

[1]) LETTRÉ, H., u. H. WRBA: Z. Krebsforsch. 60, 80 (1954).
[2]) WRBA, H., u. E. SEIDLER: Z. Krebsforsch. 59, 693 (1954).

Über die Lokalisierung der sauren Phosphatase im Holz des Spitzahorns (*Acer platanoides* L.).

Wie die Untersuchungen von HANES[1]) u.a. ergaben, erfolgt die Mobilisierung der pflanzlichen Reservestärke nicht durch eine Hydrolyse, sondern durch eine Phosphorolyse, und die entstehenden Produkte sind dementsprechend keine Hexosen, sondern Hexosephosphate. Da nun der Blutungssaft der Bäume keine Zuckerphosphate, nur freie Zucker führt[2]), war zu erwarten, daß die bei der Phosphorolyse der Reservestärke des Holzes entstehenden Zuckerphosphate vor Eintritt in den Transpirationsstrom durch eine Phosphatase dephosphoryliert würden.

Der histochemische Nachweis der sauren Phosphatase[3]) in Stammholzschnitten des Spitzahorns ergab in den äußeren Jahrringen eine hohe Aktivität in einzelnen lebenden und stärkespeichernden Holzparenchymzellen, die sich im übrigen weder in ihrer Form, ihrer Plasmastruktur oder ihrem Stärkegehalt von den anderen Zellen ihrer Art unterschieden (Fig. 1).

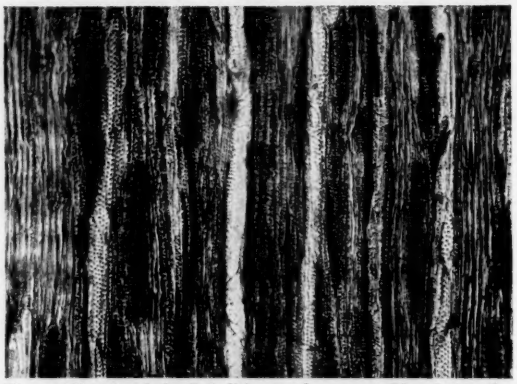


Fig. 1. Histochemische Lokalisierung der sauren Phosphatase im radialen Längsschnitt durch das Holz des Spitzahorns. Aktive Zellen geschwärzt. (Vergrößerung 100mal.)

Die phosphataseaktiven Zellen bilden dabei ein einigermaßen regelmäßiges Muster, das auf Längs- und Querschnitten in ähnlicher Weise zutage tritt und dessen Nachweis durch Fluoridlösung gehemmt werden kann, das also kein Artefakt darstellt.

Diese fermentativen Elemente, die sich bevorzugt in der Nachbarschaft der Gefäße befinden, dürften für die oben geforderte Reaktion, also die Dephosphorylierung der bei der Stärkephosphorolyse entstehenden Hexosephosphate und die Abscheidung der Zucker in die Gefäße, verantwortlich sein.

An anderer Stelle wird ausführlich über diese Untersuchungen berichtet werden. Die Durchführung der Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

Forstbotanisches Institut, München. HUBERT ZIEGLER.

Eingegangen am 5. März 1955.

[1]) HANES, C. S.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 129, 174 (1940).
[2]) LÖHR, E.: Physiol. Plant. [Copenh.] 6, 529 (1953).
[3]) GLICK, D.: Techniques of Histo- and Cytochemistry. New York u. London 1949.

Corpora allata, Gonaden und Stylopisation*).

Das Ovar der Sandbiene (Andrena vaga Pz.) wird nur vom weiblichen Stylops geschädigt; weiblich stylopisierte Bienenweibchen können sich nicht fortpflanzen[1]). Bei Untersuchungen am innersekretorischen System der Pars intercerebralis — Corpora cardiaca — C. allata verfolgte ich seit einigen Jahren den Einfluß des Parasiten. Corpora allata nichtbefallener und weiblich stylopisierter Bienenweibchen unterscheiden sich in ihrer Entwicklung und histologischen Differenzierung. Einzelheiten müssen einer ausführlicheren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

Die Bienen schlüpfen im Herbst aus der Puppe, verlassen jedoch erst im nächsten Frühjahr den Boden. Das Volumen der C. allata wurde im Herbst und dann vom ersten Auftreten der Bienen im Frühjahr bis zu ihrem Absterben gemessen. Im Herbst erwiesen sich die Volumina der C. allata nichtbefallener Bienenweibchen fast doppelt so groß wie die der stylopisierten. Beim Verlassen des Bodens im Frühjahr hatte bei beiden das Volumen etwas zugenommen. Während es jedoch bei den

stylopisierten Bienenweibchen bis zum Absterben der Tiere auf diesem Stadium blieb, vergrößerte sich das der normalen Weibchen weiterhin bis fast auf einen dreifachen Endwert des Volumens bei parasitierten Tieren.

In Übereinstimmung mit diesen Messungen steht der histologische Befund: während die Zellen der C. allata unbefallener Bienen eine ständig zunehmende Sekretionstätigkeit aufweisen, bleibt die Sekretion stylopisierter schwach. Außerdem findet man bei diesen eine auffällige Verschiebung des Kern-Plasma-Verhältnisses zugunsten des Kernes.

Wie erwähnt, schädigt der weibliche Parasit auch die Ovarien. Sowohl Corpora allata als auch Ovarien bleiben in ihrer Entwicklung zurück und erreichen nicht den Zustand wie bei normalen Bienenweibchen. Es ist bekannt, daß die C. allata für die Eireifung vieler Insekten unentbehrlich sind und daß weiterhin eine Exstirpation der Ovarien zu einer Hypertrophie der C. allata führen kann. Würde also im Falle der Stylopisation der Parasit *unmittelbar* und *nur* die Ovarien des Wirtes zerstören, könnte man auch hier eine Hypertrophie der C. allata erwarten. In Wirklichkeit unterliegen neben den Ovarien *auch* die C. allata einer Entwicklungshemmung. Nimmt man hierzu die ähnlichen Ergebnisse PALMS[2]) über den Einfluß von Sphaerularien auf das Ovar der Hummeln und das, was ich bereits früher[1]) über die Wirkung weiblicher und männlicher Strepsipteren auf die Sandbienen berichtet habe, so erscheint mir der Schluß gerechtfertigt, daß der Parasit bei den stylopisierten Sandbienenweibchen indirekt auf dem Umweg über das innersekretorische System des Wirtes auf die Gonaden wirkt. Ob daneben noch ein direkter Einfluß des Parasiten auf die Ovarien vorliegt, ist noch nicht entschieden. Hierbei könnte man an eine stoffliche Beziehung zwischen Parasit und Wirt denken. Nähere Untersuchungen hierzu werden erfolgen.

Zoologisches Institut der Freien Universität, Berlin.

JÜRGEN BRANDENBURG.

Eingegangen am 4. April 1955.

*) Stylops ist der Name einer einheimischen Strepsipterengattung. Die Strepsipteren sind Insekten, die sich endoparasitisch in anderen Insekten entwickeln. Von Strepsipteren befallene Insekten nennt man „stylopisiert", den Befall selbst „Stylopisation".

[1]) BRANDENBURG, J.: Z. Parasitenkde. 15, 457 (1953).
[2]) PALM, N.-B.: Opusc. Entom. Suppl. 7, 101 (1948).

Tageszeitlich gebundenes Schlüpfen bei Pseudosmittia arenaria (Dipt. Chironomidae).

In Zuchten von *Pseudosmittia arenaria* STRENZKE in litt. wurde beobachtet, daß die Imagines nur zu einer bestimmten Tageszeit aus der Puppe schlüpfen. Im Mai erfolgte das Schlüpfen eher als im Februar; eine Abhängigkeit vom Zeitpunkt des Sonnenaufganges erschien damit wahrscheinlich.

Experimentelle Untersuchungen hatten folgende Ergebnisse: Die Intensität und Wellenlänge des Lichtes während der Lichtzeit spielt für das Schlüpfen im Bereich von 8 bis 350 Lux bzw. 476 bis 641 mμ keine Rolle. Die Lage des Schlüpfmaximums hängt von der relativen Länge der Licht- und Dunkelzeit ab[1]). (Je kürzer die Lichtzeit, um so geringer die Entfernung zwischen dem Beginn der Lichtzeit — im folgenden als DL bezeichnet — und dem Maximum.) Ferner verschiebt sich die Lage bei verschiedenen Tageslängen (Fig. 1). Je kürzer der Tag, um so weiter liegt das Maximum von DL entfernt, bei Tageslängen unter 18 Std bereits in der folgenden Dunkelzeit. Ist dies der Fall, so erscheint nur an jedem zweiten Tag ein Gipfel, beim 12 Std-Tag also nur alle 24 Std. Bei Tageslängen von 18 bis 36 Std erscheint ein Maximum pro Tag, es liegt in der Lichtzeit. Bei noch längeren Tagen wandert es vor DL, und zugleich tritt ein zusätzliches Maximum in der Lichtzeit auf [in der gleichen Entfernung vom Beginn der Dunkelzeit wie der Hauptgipfel vom Beginn der Beleuchtung[2])]. Der Weg, den das Maximum in Beziehung zu DL bei verschiedenen Tageslängen (gleiche Länge von Licht- und Dunkelzeit) beschreibt, gleicht einer kubischen Parabel.

Auch bei stark verkürzten oder verlängerten Tagen erscheint also ein Maximum ungefähr alle 24 Std. Dies ist exogen bedingt durch die Wanderung des Maximums in die Dunkelzeit. Beleuchtet man während der „Dunkelzeit" mit schwachem Licht, so ist das Maximum stark vorverlegt. Im 12 Std-Tag erscheint es in der Lichtzeit. Nun tritt nicht — wie bei absoluter Dunkelheit während der Dunkelzeit — ein Maximum alle 24 Std auf, sondern an jedem Tag eines, also alle 12 Std.

Auch ohne Beleuchtung während der Dunkelzeit ist es möglich, im 12 Std-Tag ein Maximum alle 12 Std zu erzielen. Normalerweise vollzieht sich das Schlüpfen so, als ob nicht zwei, sondern nur eine Lichtzeit in 24 Std geboten würde. Eine Lichtzeit wird also von den Tieren nicht beachtet. Welche von beiden das ist, hängt davon ab, wann den (aus Dauerlicht in den 12 Std-Tag überführten) Tieren die erste Dunkelzeit geboten wird. Es ist möglich, im gleichen 12 Std-Tag Maxima zu verschiedenen Zeiten zu erreichen dadurch, daß die Zuchten zu verschiedenen Zeiten eingesetzt werden.

Es handelt sich bei diesem Versuch um die Trennung einer Population in zwei Gruppen, die sich lediglich durch die Lage ihres Schlüpfmaximums unterscheiden. Versuche, bei schwacher Beleuchtung während der „Dunkelzeit" ein Maximum durch Verkürzung einer Lichtzeit ausfallen zu lassen, schlugen fehl.

Die Umstimmung auf eine andere Tageslänge ist leicht möglich. Bei Überführung in konstante Helligkeit verschwinden die Maxima innerhalb von drei Tagen. In Dauerdunkel schlüpfen keine Imagines.

In die Wirkung des Lichtes greifen Temperatur und Substratfeuchtigkeit ein. Ohne Licht können beide Faktoren

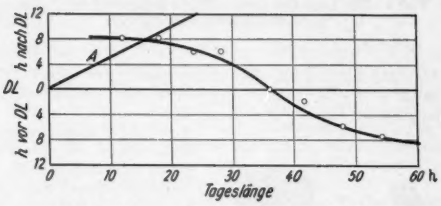


Fig. 1. Pseudosmittia arenaria. Lage des Schlüpfmaximums bei verschiedenen Tageslängen (Länge der Licht- und Dunkelzeit je 1/2 Tageslänge). Die Gerade *A* gibt den Beginn der Dunkelzeit an, ein Maximum in der Lichtzeit erscheint also nur zwischen den Geraden *A* und *DL*.

kein Schlüpfen hervorrufen. In Licht-Dunkel-Kulturen oder Dauerlicht genügt jedoch eine Temperaturerhöhung von z. B. 18 auf 20° C, um 2 Std nach Beginn der Beheizung ein deutliches Maximum zu erhalten. Ein Abkühlen zur Zeit des erwarteten Maximums und Erwärmen auf die Ausgangstemperatur hat ein gleichmäßiges Schlüpfen bis zum nächsten Maximum zur Folge ohne Ausprägung eines Gipfels.

Erhöhung der Substratfeuchtigkeit vor dem Maximum hat die gleiche Wirkung wie Abkühlung; Verringerung der Wassermenge ruft ein klares Maximum hervor.

Max-Planck-Institut für Meeresbiologie, Laboratorium Strenzke, Wilhelmshaven.

HERMANN REMMERT.

Eingegangen am 16. Februar 1955.

[1]) Als „Tag" wird im folgenden immer der volle Ablauf von Licht- und Dunkelzeit verstanden, gleichgültig, wie lang diese sind.
[2]) In die Figur nicht eingetragen.

Physiologischer Spermiendualismus bei harpaticoiden Copepoden.

In früheren Arbeiten[1]) wurde von mir der physiologische Spermiendualismus bei den calanoiden Copepoden in seiner Entstehung und Bedeutung eingehend analysiert. Dieser Dualismus besteht im Auftreten von primär morphologisch nicht zu unterscheidenden B-(Befruchtungs-)Spermien und Q-(Quell-)Spermien. Die bei den calanoiden Copepoden flaschen- bis schlauchförmigen Spermatophoren besitzen in ihrer distalen Hälfte Q-Spermien, die bei Wasserzutritt völlig verquellen und im Zusammenwirken mit quellenden Sekreten die B-Spermien aus der Spermatophore hinausdrücken. Die Determinierung von B-Spermien zu Q-Spermien erfolgt durch Differenzierungssekrete.

Bisher war der physiologische Spermiendualismus nur bei calanoiden Copepoden, hier aber universell verbreitet, bekannt. Im Oktober 1953 und 1954 wurde nun auch bei marinen harpacticoiden Copepoden, insbesondere bei der Form *Tigriopus brevicornis* O. F. MÜLLER, das Vorhandensein des physiologischen Spermiendualismus nachgewiesen. Dabei konnte auch der Bau des männlichen Genitalapparates, über den bisher nur spärliche Angaben vorlagen[2]), studiert werden. Ich bin Herrn Kollegen BACCI-Neapel für Überlassung der von ihm kultivierten Form zu großem Dank verpflichtet.

Der Bau der bei paarigem Genitalapparat links- und rechtsseitig in den Spermatophorentaschen (im 1. und 2. Abdominalsegment) liegenden Spermatophoren (Fig. 1) weicht stark von

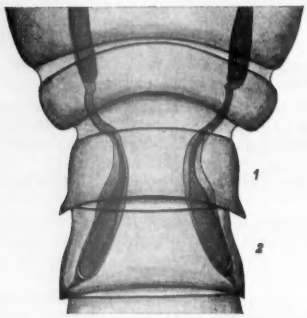


Fig. 1. Die Lage der Spermatophorentaschen im 1. und 2. Abdominalsegment (*1*, *2*).

der von den calanoiden Copepoden bekannten Struktur ab. Der etwa 80 bis 100 μ lange flaschenförmige Spermatophorenkörper besitzt eine relativ zarte Hülle und ist bis an den Anfang der Verjüngung zum Halse dicht mit spindelförmigen Spermien gefüllt. Die Spermienmasse wird zum Halse hin durch einen hyalinen Sekretpfropf abgeschlossen. Der Hals selbst ist von einem feingranulierten Sekret erfüllt. Schon innerhalb der Spermatophorentasche zeigen sich die im distalen, blindgeschlossenen Spermatophorenteil befindlichen Spermien leicht verquollen. Sobald die Spermatophoren ausgetrieben werden und unmittelbar mit dem Wasser in Berührung gelangen, beginnt die Quellung sich zu verstärken und auszudehnen. Zwischen den verquellenden Q-Spermien und den B-Spermien zeichnet sich eine scharfe Grenze ab (Fig. 2a). In durchschnittlich 8 bis 10 min sind die Q-Spermien zu einem grobwabigen Schaum verquollen (Fig. 2b) und haben die Sekrete, von denen sich der hyaline Pfropf sehr bald dem Nachweis entzieht, und die B-Spermien aus der Spermatophore getrieben. Die Spermatophore wird auf diese Weise restlos entleert.

Fig. 2a u. b. Der Q-Spermienmechanismus der Spermatophoren. a Beginn der Verquellung der Q-Spermien. b Fortgeschrittene Verquellung der Q-Spermien.

Der Nachweis des Q-Spermienmechanismus bei den harpacticoiden Copepoden überraschte zunächst. Es war nun zu vermuten, daß dieser Mechanismus eine Eigentümlichkeit der Copepoden ganz allgemein darstellt. Das kann heute bereits mit großer Wahrscheinlichkeit gesagt werden, nachdem es gelungen ist, bei Corycaeiden und Sapphiriniden[3]) ebenfalls den physiologischen Spermiendualismus nachzuweisen; auch den Cyclopiden dürfte er zukommen. Es zeigen aber die Strukturen der Spermatophoren bei den verschiedenen Copepodengruppen bedeutende Unterschiede. Ein genaues Studium dieser Unterschiede wird zur Zeit durchgeführt. Sie dürften für die Aufklärung der phyletischen Zusammenhänge innerhalb der Copepoden sowie für die schon so lange angestrebte Schaffung eines befriedigenden Systemes der Copepoden von Bedeutung werden.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

Zoologische Station, Neapel, und Zoologisches Institut der Universität, Göttingen.

GERHARD HEBERER.

Eingegangen am 16. März 1955.

[1]) HEBERER, G.: Z. mikrosk.-anat. Forsch. **31**, 250 (1932). — Verh. dtsch. zool. Ges. Bremen **1937**, 86.
[2]) LANGE, K.: Monographie der Harpacticiden. Lund 1948.
[3]) HEBERER, G.: Biol. Zbl. **74** (im Druck).

Psychophysisches Entwicklungsgesetz optisch räumlicher Wahrnehmungen.

Die experimentelle Untersuchung der direkten Abhängigkeit der Entwicklung einer Wahrnehmung von Umweltfaktoren läßt sich nur beim Hirnreifen durchführen, und zwar dann, wenn es gelingt, eine bestimmte Wahrnehmung entstehen zu lassen. Dies ist auf dem Gebiet der räumlich optischen Lokalisation leicht möglich durch Vorschaltung eines Prismas vor einem normalen Auge. Ein Prisma ändert nichts an der Refraktion, wohl aber tritt eine Bilddistorsion auf, welche je nach Prismaorientierung bestimmte Konturen im Sehfeld gekrümmt erscheinen läßt, so z. B. bei Kante innen oder außen die Vertikalkonturen. Nimmt man nach längerem Tragen das Prisma ab, dann erscheinen gerade Vertikalkonturen gekrümmt bzw. gekrümmte gerade. Es hat sich also

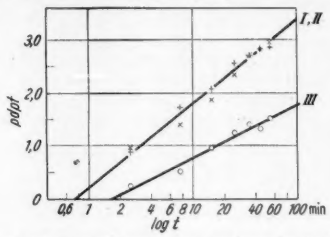


Fig. 1. Abhängigkeit der Krümmungsabnahme der Reizmuster von der Reizzeit. Meßwerte I (×) und II (+) bzw. Koinzidenzwere (✱).

infolge der länger bestehenden retinalen Bildverzerrung eine andere räumliche Wahrnehmung (r. W.) entwickelt. Diese Entwicklung kommt bei Dauerbeobachtung durch das Prisma in einer allmählichen Krümmungsabnahme der Testlinien zum Ausdruck, welche mit einem Variationsprisma leicht meßbar charakterisiert werden kann. Die synchrone Entwicklung der r. W. auch am nicht der Bildverzerrung ausgesetzten Gegenauge beweist ein zentrales Geschehen, welches vor allem die Aktivität der Areae 18 beider Hemisphären betreffen muß. Das Nachbildverhalten zeigt zudem, daß keine „Gestaltphänomene" vorliegen. Nach Vorstehendem ist es demnach möglich, die Bedingungen zu untersuchen, welche für die Entwicklung einer optischen r. W. bestimmend sind. Als solche kommen Reizintensität — gegeben in der Belichtungsstärke der optisch verzerrten Konturen — sowie die Reizzeit — gegeben in der Beobachtungsdauer dieser Konturen — in Betracht. Als weiterer Faktor ist die Konfiguration des Reizmusters, also das Krümmungsausmaß der Konturen, zu untersuchen.

Methodik. Als Reizmuster dienten eine Reihe vertikaler und parallel angeordneter schwarzer Stäbe auf weißem Grund, das gesamte Blickfeld einnehmend, deren verschieden starke Krümmung durch Vorschaltung zweier Prismen verschiedener Dioptrienzahl (pdpt)[1]) erzeugt wurde; Beobachtung einäugig mit ständig über das Reizmuster bewegtem Blick. Während dieser Dauerbeobachtung wurde die sich entwickelnde Krümmungsabnahme in bestimmten Zeitabständen mittels eines HERSCHEL-Prismas in pdpt gemessen, und zwar bei drei Versuchsgruppen: I. Bei einem Reizmuster von 8,3 pdpt und 55 Lux; II. bei gleichem Reizmuster und 3200 Lux; III. bei einem Reizmuster von 4,4 pdpt und 55 Lux. Bei allen Gruppen wurde zu den gleichen Zeiten das Ausmaß der Krümmungsabnahme ermittelt.

Ergebnisse. Bei graphischer Darstellung derselben ergab sich in allen Versuchsgruppen eine logarithmische Abhängigkeit der Krümmungsabnahme von der Reizzeit. In Fig. 1 sind die bezüglichen Regressionslinien gegeben, welche der allgemeinen Formel $Y = a + bX$ folgen, wobei $X = \log t$ und a und b Konstante sind. Durch Einführen einer weiteren Konstanten t_0 (Schwellenzeit), deren Wert sich aus dem

Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Abszissenachse ergibt ($\log t_0 = -a/b$), läßt sich die Abnahme der Krümmung als Funktion der Reizzeit durch die Gleichung darstellen: $Y = b \log (t/t_0)$. Der Wert von Y als Ausmaß der Krümmungsabnahme charakterisiert den Entwicklungsgrad der r. W. Der Verlauf der Regressionsgeraden in Fig. 1 zeigt, daß dieser Wert unabhängig ist von der Reizintensität: Die Regressionsgerade *I*, *II* gilt für eine Beleuchtung von 55 und 3200 Lux. Von Einfluß ist nur das Krümmungsausmaß des Reizmusters. Bei stärkerer Krümmung desselben (*I* in Fig. 1) verläuft die Regressionsgerade steiler als bei schwächerer Krümmung (*III*). Bei stärkerer Krümmung des Reizmusters ist auch die Schwellenzeit t_0 kürzer. Aus den Gleichungen der Regressionsgeraden lassen sich auch die Reizzeiten ermitteln, die für volle wahrnehmungsmäßige Kompensation der Krümmung des Reizmusters erforderlich sind. Sie ergeben sich für das Prisma 4,4 mit 30 Tagen, für das Prisma 8,3 mit 100 Tagen. Diese Zeitwerte stimmen größenordnungsmäßig mit ophthalmologischer Erfahrung überein.

Zusammenfassend ergibt sich: Die Gleichung für den Entwicklungsgrad einer optisch räumlichen Wahrnehmung: $Y = b \cdot \log (t/t_0)$ hat die gleiche Form wie jene, welche die Beziehungen zwischen Reizgröße und Reizerfolg in Sinnessystemen erfaßt und die ursprünglich als FECHNERsches Gesetz (bedingt gültig) allgemein bekannt wurde. In logarithmischer Beziehung zur Reizgröße stehen aber auch viele objektivierbare Reizeffekte, so am Sehorgan die ERG-Amplitude, die Impulsfrequenz im Sehnerv usw. Die hier formulierte Gleichung betrifft aber nicht Reaktionen auf adäquate Reizung hin, sondern in ihr kommt eine wesentlich andere Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck, nämlich die der Entwicklung eines völlig neuen Bezugssystems zwischen zentralstem Anteil des Sehorganes und dem Außenraum.

Physiologisches Institut der Universität, Wien.

G. SCHUBERT.

Eingegangen am 17. Februar 1955.

[1]) Eine pdpt = 1 cm Ablenkung in 1 m Abstand.

Besprechungen.

Fischer, Hellmuth: Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellung, Bd. 12.) Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954. XII, 717 S., 247 Abb. u. 84 Tabellen im Text. DM 72.—.

Die elektrolytische Abscheidung von Metallen ist nicht nur vom technologischen Standpunkt außerordentlich wichtig, sondern bildet ein interessantes Forschungsgebiet, in dem Methoden und Probleme zusammenlaufen, die den verschiedensten Gebieten der Wissenschaft angehören: Elektrochemie, Thermodynamik, chemische Kinetik, physikalische Chemie der Lösungen, Hydrodynamik, Grenzflächenchemie, Kolloidchemie und ganz besonders Metallkunde und Kristallphysik. Seit den Anfängen dieser Kunst sind bereits anderthalb Jahrhunderte vergangen, und sie bietet noch immer ein sehr reiches Forschungsgebiet. Zahlreiche Werke in verschiedenen Sprachen erläutern zufriedenstellend ihren technischen und wirtschaftlichen Wert, doch es fehlte bisher ein Werk, das die wissenschaftliche Seite tiefgehend behandelte. Nun hat HELLMUTH FISCHER mit einer seltenen Gewandtheit in der Auswahl und der Synthese des zur Verfügung stehenden experimentellen Materials und auf Grund der Erfolge seines langjährigen Wirkens als Forscher und Wissenschaftler auf diesem Gebiet die Lücke in hervorragender Weise geschlossen.

Der erste Teil des Buches befaßt sich mit den elektrochemischen Grundlagen. Es beginnt mit einer Zusammenstellung der Begriffe und der grundlegenden Definitionen der Elektrochemie, behandelt dann in sehr klarer Weise die Doppelschichtstruktur und einige Abschnitte aus der Hydrodynamik und der Kolloidchemie, die zum tieferen Verständnis der in der elektrodischen Grenzschicht stattfindenden Prozesse dienen.

In einem langen Kapitel über den Mechanismus der Metallabscheidung aus Lösungen einfacher Salze wird unter anderem der Einfluß von Inhibitoren eingehend behandelt, zu welchen der Verf. allgemein auch die Anionen zählt, indem als indirekte Inhibitionswirkung auch die eventuelle Unfähigkeit derselben angesehen wird, aus der Grenzschicht die Kolloide mit direkter Inhibitionswirkung zur Flokkulation zu bringen. Verf. weist aber selbst auf die Meinungsverschiedenheiten und die Unsicherheit hin, die zur Zeit noch herrschen.

Der zweite Teil des Buches beschäftigt sich mit der Elektrokristallisation, wobei die kristallographischen und morphologischen Eigenschaften der Bildung elektrolytischer Niederschläge behandelt werden; es werden die Faktoren, die auf die Struktur wirken können, eingehend besprochen. — Der dritte Teil des Werkes ist den wichtigsten Eigenschaften der kathodischen Metallniederschläge gewidmet, mit besonderer Hinsicht auf Glanz, innere Spannungen, Härte, Haftungsvermögen, elektrische Eigenschaften und Schutzwirkung. Die Abscheidung von Legierungen wird kurz behandelt.

Der letzte Teil des Werkes befaßt sich mit den Abscheidungsbedingungen und den Eigenschaften der Niederschläge einzelner Metalle und Legierungen und faßt ihr Verhalten bei der Abscheidung in übersichtlicher Weise zusammen.

Wir weisen auf zwei kleine Unvollkommenheiten hin, die in einer folgenden Auflage wegfallen werden. Auf S. 166 ist die Gl. (72) unter stationären Bedingungen gültig, während der Ausdruck unter idealen Bedingungen gleich Null ist. Auf S. 168 sollte die Besprechung des Ausdruckes (78) durchgesehen werden. Das Thema der Abscheidung von Legierungen hätte vielleicht im Verhältnis etwas weitgehender entwickelt werden können; vielleicht hätte man auch die Beschreibung von einigen experimentellen Forschungsmethoden und den physikalisch-chemischen und strukturellen Eigenschaften der Lösungen hinzufügen können.

Doch sind das nur Kleinigkeiten. Die Vollkommenheit und die Güte des Werkes erteilen ihm einen bedeutenden wissenschaftlichen Wert; es ist sehr wichtig und unentbehrlich für die auf diesem Gebiet arbeitenden Forscher und ebenso für die, die auf Nachbargebieten wirken. Besonders hervorzuheben ist, daß H. FISCHER Text- und Darstellungsweise des Werkes so gestaltet hat, daß es auch Galvanotechnikern und Elektrometallurgen dienen kann. Auch diese werden aus dem Studium dieses Werkes großen Vorteil ziehen. Dem Buch wird der Erfolg sicherlich nicht fehlen.

Der Buchdruck entspricht der alten Tradition des Verlages.

R. PIONTELLI (Mailand).

Progress in Nuclear Physics, Vol. 2. Herausgeg. von O. R. FRISCH. London: Pergamon Press Ltd. 1952. VIII, 295 S. u. 158 Fig. £ 3.3.0.

Der Umfang der kernphysikalischen Literatur hat in der Nachkriegszeit ungeheuere Ausmaße angenommen. Auch für den Kernphysiker gab es nur noch die Möglichkeit, sich zu spezialisieren, und selbst dann ist es ihm schwierig, die gesamte Literatur einwandfrei zu verfolgen. Andererseits kommt aber der Kernphysiker immer wieder in die Zwangslage, den Fortschritt sowohl in experimenteller als auch theoretischer Hinsicht in den verschiedenen Zweigen zu übersehen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, in regelmäßigen Abständen zusammenfassende Berichte erscheinen zu lassen. Diesen Weg hat man in den angelsächsischen Ländern auch beschritten, und eines der wichtigsten Bücher auf diesem Gebiet ist sicher „Progress in Nuclear Physics", von FRISCH herausgegeben. In dem zweiten Band sind 8 Artikel enthalten, die alle von Fachleuten auf diesen Spezialgebieten geschrieben sind und eine sehr gute Einführung und sorgfältige Literaturhinweise enthalten.

Der erste Artikel von VERSTER behandelt die Fortschritte auf dem Gebiet der β-Spektrometer, die gerade durch die Entwicklung der magnetischen Linsen neue Möglichkeiten gegeben haben. Es folgt ein Artikel von POUND über die paramagnetische Kernresonanz mit einer kurzen theoretischen Einleitung und den experimentellen Ergebnissen. GARLICK behandelt dann die lumineszierenden Materialien für den Szintillationszähler. Gerade diese neue Nachweismethode hat sehr viel für die Verbesserung der Meßtechnik beim Strahlennachweis gebracht. Für die theoretische Deutung der Kernkräfte ist die Proton-Neutron-Wechselwirkung von besonderer Bedeutung, die anschließend von SQUIRES behandelt wird. Die experimentellen Ergebnisse des Spaltungsprozesses, wenigstens soweit sie veröffentlicht wurden, werden von WHITEHOUSE dargestellt. BURCHAM, der sich schon seit vielen Jahren mit den Kernreaktionen leichter Elemente beschäftigt, faßt die

Ergebnisse in einem Artikel über die tiefliegenden Anregungszustände leichter Kerne zusammen. Schließlich wird noch von FLOWERS das Schalenmodell des Atomkerns behandelt und von CRANSHAW die Ionisation schneller Teilchen. Ich glaube, man kann zusammenfassend sagen, daß der zweite Band ein unerläßliches Hilfsmittel für den Kernphysiker darstellt, und es ist nur zu wünschen, daß die Serie in der vorgesehenen Weise weitergeführt wird. W. GENTNER (Freiburg i. Br.).

Rensch, Bernhard: Neuere Probleme der Abstammungslehre Die transspezifische Evolution. 2. Aufl. Stuttgart: Ferdinand Enke 1954. XI, 436 S. u. 113 Abb. Geb. DM 47.—; Gzl. DM 49.20.

Für die Bearbeitung der ersten Auflage (1947) stand dem Verf. die ausländische Literatur der Kriegsjahre nicht zur Verfügung. Sie konnte nur noch im Anhang kurz gestreift werden. Die zweite Auflage hat diese Lücke geschlossen. Bei der Umarbeitung sind vor allen Dingen die größeren neuen Werke zum Evolutionsthema (HUXLEY, MAYR, SIMPSON, DOBZHANSKY, SCHMALHAUSEN, STEBBIES) berücksichtigt. Sehr deutlich kommt dadurch die Konvergenz in den Ansichten der verschiedenen Forscher zum Ausdruck. Stark verändert ist das Kapitel über die Regeln der Umkonstruktion, für das vor allem neue Arbeiten des Verf. und seiner Schule verwertet sind. Das Buch beginnt mit einer Darstellung der Faktoren für die intraspezifische (Mikro-) Evolution. Für dieses Gebiet ist das Wissen relativ gut fundiert, da es experimenteller Bearbeitung zugänglich ist. Mutation, Populationsschwankungen, Selektion, Isolation und Bastardierung sind die wesentlichen Evolutionsfaktoren. Der Verf. versucht, an einem großen Material zu zeigen, daß trotz aller Besonderheiten der transspezifischen (Makro-) Evolution die gleichen Faktoren zu ihrer Erklärung ausreichen können. Das Hauptthema ist in zwei Abschnitten gegliedert. Der erste ist am umfangreichsten und behandelt die Differenzierungen innerhalb eines Entwicklungsniveaus (Kladogenese). Der zweite Abschnitt betrifft die Höherentwicklung oder Anagenese.

Das Werk basiert auf einer universalen Kenntnis des Tatsachenmaterials aller einschlägigen Disziplinen. Es bietet dem Leser eine Fülle von ausgewählten Beispielen, die die Anschauungen des Verf. und damit zugleich die in der Biologie herrschende Evolutionstheorie fundieren. Für den fachlich näher Interessierten ist außerdem die ausführliche Literaturzusammenstellung von großem Nutzen. Es ist zu wünschen, daß diese gründliche, auf Tatsachen aufgebaute Behandlung des Evolutionsproblems über den Fachkreis hinaus den vielen interessierten Lesern zugänglich wird, die meist nur die rein theoretisch-spekulativen Schriften zur Evolution in die Hand bekommen. Nur das Schlußkapitel mit Spekulationen über die Evolution der Bewußtseinserscheinungen entspricht nicht dem gediegenen Charakter des Buches. Soweit es logische und erkenntnistheoretische Probleme streift, entgleist es in den Psychologismus. HERBERT FÖRSTER (Tübingen).

Frey-Wyssling, A.: Deformation and Flow, in Biological Systems. Deformation and flow. Monographs on the Rheology of Natural and Synthetic Substances. Amsterdam: North Holland Publ. Comp. 1952. XII u. 552 S. f. 38.—.

Verformung und Fließen treten in fast allen biologischen Systemen auf. So lag es nahe, diese Erscheinungen im Begriff der Rheologie zusammenzufassen und diesem Forschungsbereich, der sich auf natürliche und synthetische Produkte bezieht, eine Serie von Monographien zu widmen. Der vorliegende Band eröffnet diese Reihe mit verschiedenen Aufsätzen über die Rheologie einiger wichtiger biologischer Systeme. Im Kapitel „Rheologie der Zellen" erörtert W. SEIFRIZ die rheologischen Eigenschaften des Protoplasmas und bringt an Hand der rhythmischen Schwankungen des Druckes und des Potentials beim Myxomyceten Physarum wichtige Beiträge zur Bewegungsphysiologie des Protoplasmas. G. M. PRYOR erörtert die Rheologie des Muskels. FREY-WYSSLING, der die Verformung der Pflanzenzellwände behandelt, gibt instruktive elektronenmikroskopische Bilder über deren Feinstruktur. Im Abschnitt, der der Flüssigkeitsverschiebung bei Pflanzen gewidmet ist, befaßt sich R. D. PRESTON mit dem Wassertransport in höheren Pflanzen, FREY-WYSSLING mit dem Latex-Fluß. Im Abschnitt über Flüssigkeitsverschiebung bei Tier und Mensch findet sich unter anderem ein Kapitel von L. E. BAYLISS über die Rheologie von Blut und Lymphe, von AMSLER und HUBER ein solches über cerebrospinale und intraokulare Flüssigkeitsbewegung beim Menschen. — Phänomene der Rheologie sind, wie der Herausgeber im Vorwort ausführt, nur mit messenden Methoden exakter physikalischer Analyse zugänglich. Dies stößt bei der Untersuchung biologischer Systeme auf zahlreiche besondere Schwierigkeiten. Deren Ausmaß wird im vorliegenden Buch deutlich und zugleich auch der Weg zu weiterer Analyse. F. E. LEHMANN (Bern).

Walter, H.: Einführung in die Phytologie. Bd. III: Die Grundlagen der Pflanzenverbreitung, II. Teil: Arealkunde. Stuttgart (z. Z. Ludwigsburg): E. Ulmer 1954. 245 S. u. 216 Abb. DM 16.20.

In H. WALTERS bewundernswertem Versuch, in einem vierbändigen Unterrichtswerk für Hochschulen das Gesamtgebiet der Botanik allein zusammenzufassen, nimmt die Geobotanik (Pflanzengeographie) mit zwei noch untergeteilten Bänden einen breiten Raum ein — immer wieder belebt von den auf vielen Reisen gesammelten und in vielen, meist experimentell-ökologischen Arbeiten gewonnenen eigenen Erfahrungen und Ergebnissen des Verf. Während der 1. Teil des 3. Bandes der ökologischen Standortslehre gewidmet ist, umfaßt der nun erschienene zweite die Arealkunde einschließlich der Floren- und Vegetationsgeschichte vom Karbon bis zur Gegenwart. Eine, wie gewohnt, klare und anschauliche Darstellung, eine Fülle meist neu gezeichneter guter Abbildungen, darunter viele Arealkarten, bei den Florenelementen lange Artenlisten, die das Buch auch als Nachschlagewerk geeignet machen, fallen rasch als besonders positive Seiten auf. Eine eingehendere Prüfung könnte Anlaß geben, die Behandlung einer ganzen Reihe von allgemeinen Fragen der Pflanzengeographie zu erörtern, und zwar um so mehr, als das Gebiet in den gangbaren Lehrbüchern nur kurz zu Worte kommt. Man würde dann begreiflicherweise manche Einzelheiten ergänzen oder berichtigen wollen, z. B. die Heranziehung so umstrittener Dinge wie der Kontinentalverschiebung, der Polwanderungen oder der quartären Strahlungskurve in noch vorsichtigerer Form für zweckmäßiger halten können. Dies zu begründen, fehlt hier der Raum. Und viel wichtiger bleibt ja auch, daß mit diesem Band ein für den Hochschulunterricht noch wenig bearbeitetes Gebiet eine genügend eingehende, dem durchschnittlichen Niveau pflanzengeographisch interessierter Studenten, aber auch weiterer Kreise, gut entsprechende Behandlung erfahren hat, die zur Mitarbeit auf diesem mit so vielen anderen Wissenschaften verknüpften Gebiet anregen kann.

F. FIRBAS (Göttingen).

Korsmo, E.: Anatomy of Weeds. Oslo: Commission by Grøndahl u. Søns-Forlag 1954, Fol. IV, 113 S., 2050 Origfig., z. T. auf 91 Tafeln.

Das umfangreiche Werk bringt für 100 auf Feldern, Wiesen und in Gärten Mittel- und Nordeuropas verbreitete Unkräuter eine von einer Unzahl von Figuren begleitete Beschreibung der Anatomie ihrer Vegetationsorgane. Ihr geht bei jeder Art eine kurze Darstellung ihres äußeren Baus, ihrer vegetativen Vermehrung und ihrer Verbreitung voraus. Wenn hierdurch auch ohne Zweifel die Kenntnis der verbreitetsten Unkräuter wesentlich gefördert wird, läßt es der Verf. doch ganz unklar, für welche Bedürfnisse dieser kostspielige Bilderatlas eigentlich berechnet ist. Für die reine Botanik, im besonderen die Pflanzenmorphologie und -anatomie wird dadurch nicht allzu viel gewonnen, zumal dafür die meisten Bilder zu skizzenhaft, also unscharf ausgeführt sind. Ob die Landwirtschaft (und Gärtnerei) irgendeinen Nutzen von dem Buch haben wird, vermag der Ref. nicht genügend zu beurteilen. Jedenfalls zur Bestimmung der Unkräuter, etwa auch im Wiesenheu, dürfte jede kleine, anspruchslose Flora viel besser geeignet sein, die anstatt der Anatomie der Vegetationsorgane die zur Erkennung der Arten viel wichtigeren Blüten berücksichtigt.

H. FITTING (Bonn).

Berichtigung

zu der Kurzen Originalmitteilung von HJ. KOLDER, Druckwellen-Schocktod, Naturwiss. **42**, 216 (1955): Auf Zeile 11 befindet sich ein sinnentstellender Druckfehler. Es muß heißen „Überdruckdekompression", nicht aber Überdruckkompression.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany.

Hoppe-Seyler / Thierfelder

Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse

Für Ärzte, Biologen und Chemiker. Zehnte Auflage. Herausgegeben von Professor Dr. Dr. **K. Lang**, Direktor des Physiologisch-Chemischen Instituts der Universität Mainz, und Professor Dr. **E. Lehnartz**, Direktor des Physiologisch-Chemischen Instituts der Universität Münster i. Westf., unter Mitarbeit von Privatdozent Dr. Günther Siebert, Mainz. In 5 Bänden.

Im Sommer 1955 wird erscheinen:
Zweiter Band: **Allgemeine Untersuchungsmethoden, 2. Teil.**
Mit etwa 540 Abbildungen. Etwa 1200 Seiten Gr.-8°. 1955.

Bei Vorausbestellung bis zum Erscheinen Moleskin DM 236.80
Endgültiger Preis nach Erscheinen Moleskin DM 296.—

Bei Verpflichtung zur Abnahme des gesamten Handbuches gilt der Vorbestellpreis auch nach Erscheinen des Bandes weiter als Subskriptionspreis.

Inhaltsübersicht: **Grenzflächenspannung.** Von Professor Dr. J. Stauff, Bad Soden. — **Viscosimetrie.** Von Professor Dr. W. Kern, Mainz, und Dipl.-Chem. W. Mehren, Erlangen. — **Osmotischer Druck.** Von Dr. H. J. Schatzmann, Bern. — **Der kolloidosmotische Druck.** Von Dr. D. K. Christensen, Charlottenlund, Dänemark, und Professor Dr. K. Linderstrom-Lang, Kopenhagen. — **Osmotische Erscheinungen und osmotische Methoden an Erythrocyten.** Von Professor Dr. W. Wilbrandt, Bern. — **Dialyse, Elektrodialyse, Elektrodekantation und Diasolyse.** Von Professor Dr. H. Brintzinger, Oberlenningen i. Württ. — **Der Maxwell-Effekt (Strömungsdoppelbrechung).** Von Professor Dr. R. Signer, Bern. — **Kohärente Lichtzerstreuung in Lösungen großer Moleküle.** Von Professor Dr. Th. Bücher, Marburg, und Dr. D. Mohring, Mainz. — **Gasanalyse.** Von Professor Dr. E. Opitz † und Dozent Dr. H. Bartels, Göttingen. — **Thunberg-Methodik und verwandte Acceptor-Methoden.** Von Professor Dr. W. Franke, Köln. — **Enzymatische Histochemie.** Von Professor Dr. F. Duspiva, Heidelberg. — **Biochemical Genetics.** By Professor Dr. St. Emerson, Pasadena, Cal. — **Aufarbeitung von Geweben und Zellen.** Von Professor Dr. Dr. K. Lang, Mainz, und Privatdozent Dr. G. Siebert, Mainz. — **Das Arbeiten mit Isotopen.** Von Professor Dr. W. Maurer, Köln, Dr. H. Götte, Mainz, Dipl.-Phys. H. A. Künkel, Hamburg, Dr. A. Niklas, Köln, Dr. L. Schachinger, Zürich, und Dr. K. Schmeiser, Knapsack bei Köln. — **Statistische Auswertung der Versuchsergebnisse.** Von Professor Dr. S. Koller, Wiesbaden. — Namen- und Sachverzeichnis.

Bisher sind erschienen:
Erster Band: **Allgemeine Untersuchungsmethoden, 1. Teil. 1953.**
Fünfter Band: **Untersuchung der Organe, Körperflüssigkeiten und Ausscheidungen. 1953.**

Im August 1955 wird erscheinen:
Dritter Band: **Bausteine des Tierkörpers, I**

Ferner ist vorgesehen:
Vierter Band: **Bausteine des Tierkörpers, II.**

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Handbuch der Pflanzenphysiologie
Encyclopedia of Plant Physiology

Herausgegeben von **W. Ruhland**, Unterdeufstetten. Coeditores: **E. Ashby**, Belfast, **J. Bonner**, Pasadena, **M. Geiger-Huber**, Basel, **W. O. James**, Oxford, **A. Lang**, Los Angeles, **D. Mueller**, Kopenhagen, **M. G. Stålfelt**, Stockholm.

In 18 Bänden. Jeder Band ist einzeln käuflich.

Im Sommer 1955 wird erscheinen:

Teil I

Allgemeine Grundlagen

Redigiert von **H. J. Bogen** und **H. Ullrich**.

Erster Band: **Genetische Grundlagen und Konstitution der Pflanzenzelle**

Bearbeitet von D. G. Catcheside, M. Cohen, H. Drawert, K. Egle, L. von Erichsen, L. Geitler, S. Granick, C. Harte, P. J. Kramer, A. Pisek, R. D. Preston, M. M. Rhoades, W. Seifriz, J. A. Serra, K. Steffen, E. Treiber, F. W. Went, S. G. Wildman. Mit 276 Abbildungen. Etwa 780 Seiten Gr.-8°. 1955.

Bei Vorausbestellung bis zum Erscheinen Ganzleinen DM 128.—
Endgültiger Ladenpreis nach Erscheinen Ganzleinen DM 160.—

Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes gilt der Vorbestellpreis auch nach Erscheinen des 1. Bandes weiter als Subskriptionspreis.

Inhaltsübersicht: **I. Genetische Grundlagen physiologischer Vorgänge.** The physiology of gene action. By D. G. Catcheside, Adelaide, Australia. — Interaction of genic and non-genic hereditary units and the physiology of non-genic inheritance. By M. M. Rhoades, Urbana, USA. — Physiological variability in connection with experimental procedures and reproducibility. By F. W. Went, Pasadena, Cal., USA. — Variabilität und statische Behandlung physiologischer Experimente. Von C. Harte, Köln. — **II. Die Strukturen der Zelle und ihre chemische und physikalische Konstitution.** Normale und pathologische Anatomie der Zelle. Von L. Geitler, Wien. — Das Wasser, seine physikalischen und chemischen Eigenschaften unter besonderer Berücksichtigung seiner physiologischen Bedeutung. Von L. von Erichsen, Bonn. — Water content and water turnover in plant cells. Bound water. By P. J. Kramer, Durham, USA. — The chemistry of plant cytoplasm. By S. G. Wildman and M. Cohen, Los Angeles, USA. — Microscopic and submicroscopic structure of cytoplasm. The physical chemistry of cytoplasm. Pathology. By W. Seifriz, Philadelphia, USA. — Einschlüsse. Von K. Steffen, Marburg a. d. Lahn. — Chemistry of the nucleus. Fine structure of the nucleus. Physical chemistry of the nucleus. By J. A. Serra, Lissabon, Portugal. Chloroplast structure and inheritance. By S. Granick, New York, USA. — Die Farbstoffe. Von K. Egle, Hamburg. Chondriosomen und Mikrosomen (Sphärosomen). Von K. Steffen, Marburg a.d.Lahn. — Chemie des Zellsaftes. Von A. Pisek, Innsbruck. — Der p_H-Wert des Zellsaftes. Von H. Drawert, Berlin-Dahlem. — Physical chemistry of the vacuoles. By P. J. Kramer, Durham, USA. — Die Entstehung der Vacuolen. Von H. Drawert, Berlin-Dahlem. — Die Chemie der Zellwand. Von E. Treiber, Stockholm, Schweden. — Microscopic structures of plant cell walls. The submicroscopic structure of plant cell walls. Mechanical properties of the cell wall. By R. D. Preston, Leeds, Great Britain.

Folgende Bände befinden sich in Vorbereitung:

Teil I. **Allgemeine Grundlagen.**
- Band 2: Allgemeine Physiologie der Pflanzenzelle.

Teil II. **Stoff- und Energiewechsel.**
- Band 3: Pflanze und Wasser.
- Band 4: Die mineralische Ernährung der Pflanze.
- Band 5: Die CO_2-Assimilation.
- Band 6: Aufbau, Speicherung, Mobilisierung und Umbildung der Kohlenhydrate.
- Band 7: Stoffwechselphysiologie der Fette und fettähnlicher Stoffe.
- Band 8: Der Stickstoff-Umsatz.
- Band 9: Der Stoffwechsel der schwefel- und phosphorhaltigen Verbindungen.
- Band 10: Der Stoffwechsel sekundärer Pflanzenstoffe.
- Band 11: Die Heterotrophie.
- Band 12: Die Pflanzenatmung, einschließlich Gärungen und Sauerstoffwechsel.
- Band 13: Der Stofftransport in der Pflanze.

Teil III. **Wachstum, Entwicklung, Bewegungen.**
- Band 14: Wachstum und Wuchsstoffe.
- Band 15: Differenzierung und Entwicklung.
- Band 16: Außenfaktoren der Entwicklung.
- Band 17: Physiologie der Bewegungen.
- Band 18: Fortpflanzung, Sexualität, Generationswechsel.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Diesem Heft liegen zwei Prospekte bei vom Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, und ein Prospekt vom Springer-Verlag, Wien.